

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116565

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C07D311/92

C09K 9/02

G03B 11/00

(21)Application number : 09-287866

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1997

(72)Inventor : NISHIGAKI JUNJI

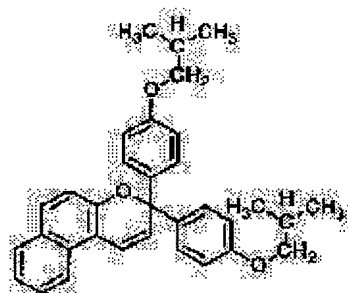
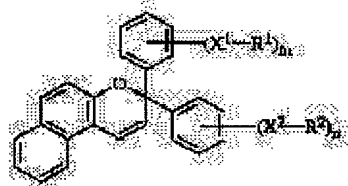
## (54) PHOTOCROMIC COMPOUND, PHOTOCROMIC LIQUID COMPOSITION, PHOTOCROMIC SHEET AND CAMERA

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject new compound capable of being rapidly dispersed in an aqueous phase and useful for printing materials, dimming lenses, color-changeable fibers for clothes, UV light checkers, and photosensitive inks.

**SOLUTION:** A photochromic compound of formula I [X1,X2 are each O or the like; R1,R2 are each a 3-20C alkyl; (m), (n) are each an integer; the sum of (m) and (n) is 1 to 4]. For example, a compound of formula II. The compound of formula I is preferably used in an amount of 0.1-5 g/m<sup>2</sup> as a coating amount on a photochromic sheet.

The combined employment of several photochromic compounds is effective for obtaining an especially desired developed color tone. An oil phase comprising the compound of formula I and an organic solvent (e.g. dibutyl phthalate), if necessary, containing a decoloration-accelerating agent (preferably tridodecyloxyphosphine or the like) can be mixed with the aqueous solution (aqueous phase) of a hydrophilic polymer (preferably gelatin and its derivative) to disperse the oil phase in an oil drop-like state. A polymer is preferably added to the oil drops to prevent the generation of haze.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116565

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 7 D 311/92

1 0 1

C 0 7 D 311/92

1 0 1

C 0 9 K 9/02

C 0 9 K 9/02

B

G 0 3 B 11/00

G 0 3 B 11/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 30 頁)

(21) 出願番号

特願平9-287866

(22) 出願日

平成9年(1997)10月3日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 西垣 純爾

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

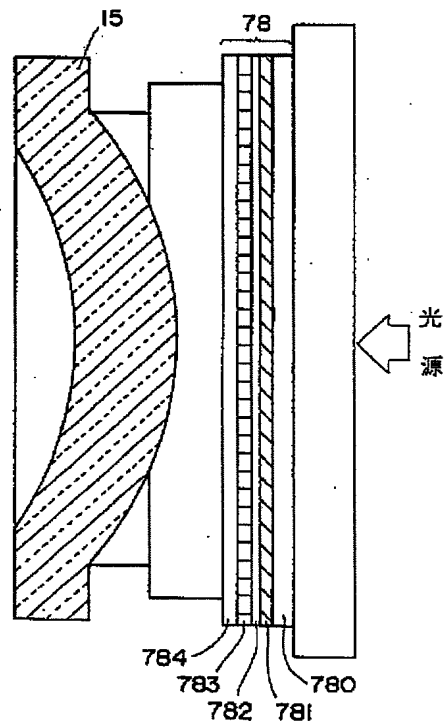
(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック化合物、フォトクロミック液状組成物、フォトクロミックシートおよびカメラ

(57) 【要約】

【課題】 フォトクロミック化合物の分散性を改善する。

【解決手段】 2, 2-ジフェニルナフトピラン系フォトクロミック化合物のフェニル基に、置換基として分岐を有するアルコキシ基またはアルキルチオ基を導入する。

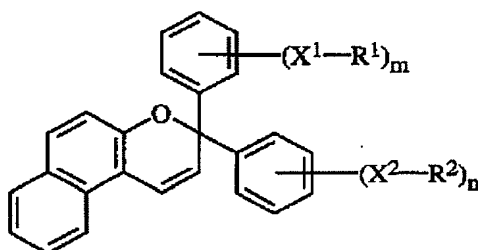


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式 (I a) で表わされるフォトクロミック化合物。

【化1】

(Ia)

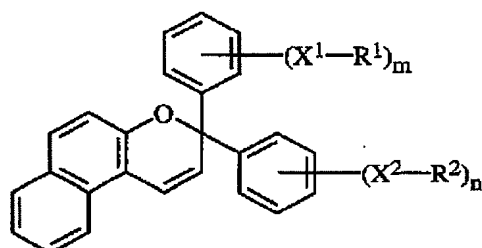


式中、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子であり； $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数が3乃至20の分岐を有するアルキル基であり；そして、 $m$  および  $n$  は、それぞれ整数であって、 $m$  と  $n$  との合計が1、2、3または4である。

【請求項2】 下記式 (I a) で表わされるフォトクロミック化合物および有機化合物を含む油滴が親水性ポリマーを含む水相中に分散しているフォトクロミック液状組成物。

【化2】

(Ia)



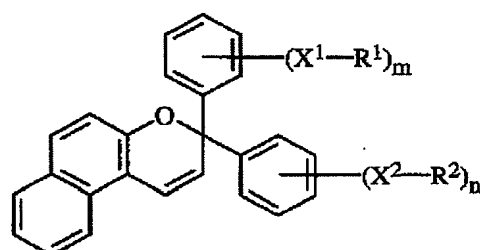
式中、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子であり； $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数が3乃至20の分岐を有するアルキル基であり；そして、 $m$  および  $n$  は、それぞれ整数であって、 $m$  と  $n$  との合計が1、2、3または4である。

【請求項3】 透明支持体上に親水性ポリマーを含む親水性層を有し、下記式 (I a) で表わされるフォトクロミック化合物および有機溶媒を含む油滴が親水性層中に分散しているフォトクロミックシート。

【化3】



(Ia)



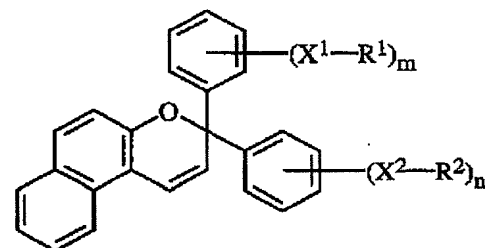
10 式中、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子であり； $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数が3乃至20の分岐を有するアルキル基であり；そして、 $m$  および  $n$  は、それぞれ整数であって、 $m$  と  $n$  との合計が1、2、3または4である。

【請求項4】 レンズの前方または後方にフォトクロミックシートが配置されているか、あるいはレンズとフォトクロミックシートとが一体に形成されているカメラであって、

上記フォトクロミックシートが、透明支持体上に親水性ポリマーを含む親水性層を有し、下記式 (I a) で表わされるフォトクロミック化合物を含む油滴が親水性層中に分散しているシートであることを特徴とするカメラ。

【化4】

(Ia)



30

式中、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子であり； $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数が3乃至20の分岐を有するアルキル基であり；そして、 $m$  および  $n$  は、それぞれ整数であって、 $m$  と  $n$  との合計が1、2、3または4である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトクロミック化合物、フォトクロミック化合物を用いて調製した液状組成物、フォトクロミック液状組成物を用いて製造したシート、および通常のカメラの絞りの機構の代わりとしてフォトクロミックシートを用いたカメラに関する。

【0002】

【従来の技術】 フォトクロミック化合物は、光（通常はUV光）を照射すると発色し、光照射の中止あるいは加熱や波長の異なる光の照射のような手段によって消色する性質を有する化合物である。フォトクロミック化合物の概略については、Photochromism, Molecule and Syst

ems (Ed by H.Durrr; H.Bouas-Laurent Elsevier, New York 1989)に説明が記載されている。フォトクロミック化合物には、ハロゲン化銀含有無機ガラスのような無機化合物が含まれる。ただし、無機フォトクロミック化合物は、消色の速度が非常に遅い。そのため、最近では主に、フルギド化合物、インドリノスピロピラン化合物、チオインドリノスピロピラン化合物やスピロピラン化合物のような有機フォトクロミック化合物について、研究および開発が進められている。有機フォトクロミック化合物については、特公昭45-28892号、同48-23787号、同49-48631号、同55-36284号、特開昭58-113203号、同61-263935号、同61-267578号、同63-66178号、特開平1-52783号、同2-42084号、同2-69471号、同3-11075号、同3-12118号、同3-133988号、同3-252453号、同3-252493号、同5-273692号の各公報、米国特許4980089号、欧州特許401958A2号、東独特許0153-690号、同1563-72号の各明細書に記載がある。

【0003】フォトクロミック化合物の用途としては、印刷材料、調光用レンズ（例、矯正用レンズ、サングラス用レンズ、ゴーグル用レンズ）、衣料用変色繊維、紫外線チェッカーや感光性インクが提案されている。現在、特に実用化が進んでいるのは、サングラスおよびゴーグルの用途である。実願昭61-100481号明細書（実開昭63-6426号公報）、同61-100483号明細書（実開昭63-6427号公報）および特開昭64-49026号公報には、通常のカメラの絞りの機構の代わりとして、フォトクロミック化合物を含むシート（フォトクロミックシート）を用いたカメラが提案されている。フォトクロミックシートは、撮影用開口部から写真フィルムの装填部に至る光路を遮るように配置されている。具体的には、レンズ前方の光路上にフォトクロミックシートを配置する（実願昭61-100481号明細書）か、レンズとフォトクロミックシートを一体に形成する（実願昭61-100483号明細書）か、あるいはレンズそのものをフォトクロミックシートから形成する（特開昭64-49026号公報）。

【0004】いずれの用途においても、フォトクロミック化合物の発色と消色の速度が重要である。有機フォトクロミック化合物は、無機フォトクロミック化合物よりも消色速度が速いが、それでも、さらに改良が必要である。有機フォトクロミック化合物の消色速度は、温度条件に大きく依存し、低温での消色速度が遅いとの問題がある。フォトクロミック化合物の主要な用途であるサングラスやゴーグルは、雪山のような低温条件下で使用するが多い。また、フォトクロミック化合物は、明るい場所で発色し暗い場所では消色する性質を有するため、フォトクロミックシートは、理論的には確かにカメ

ラの絞りの機構の代わりになるはずである。しかし、上記文献の出願当時（昭和61～62年ごろ）の技術水準では、そのようなカメラの実用化は、到底不可能であった。当時のフォトクロミック化合物は、発色と消色の速度が非常に遅い。そのため、撮影時の明るさに適した濃度まで、フォトクロミック化合物が発色または消色するためには、数分間の待ち時間が必要であった。撮影するまでに数分間待つ必要があるカメラは、実用的であるとは言い難い。

10 【0005】特公平7-26095号公報に、有機フォトクロミック化合物の発色および消色速度を、大幅に改善する方法が開示されている。有機フォトクロミック化合物は、一般に、有機ポリマーからなるマトリックス中に分散させて使用している。この場合、フォトクロミック化合物がマトリックスに固定されており、発色反応や消色反応におけるフォトクロミック化合物の分子構造の変化に時間がかかるとの問題が生じていた。上記公報記載の発明では、高沸点有機溶媒からなる油滴に有機フォトクロミック化合物を添加し、その油滴を親水性ポリマーを含む層中に分散させる。これによって、フォトクロミック化合物の分子構造を自由に变化させることが可能になり、発色速度および消色速度が著しく改善された。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特公平7-26095号公報に記載の発明の効果をを得るためには、有機フォトクロミック化合物を含む油滴を親水性ポリマーを含む水相中に微細かつ均一に分散する必要がある。従来の有機フォトクロミック化合物には、分散のために非常に長い時間（数時間）を要する化合物が多い。調製のために数時間の攪拌が必要であると、生産効率が悪すぎて、特公平7-26095号公報に記載の発明を実施することが困難になる。本発明の目的は、迅速に水相中に分散することができるフォトクロミック化合物を提供することである。また、本発明の目的は、調製が容易なフォトクロミック液状組成物を提供することである。さらに、本発明の目的は、消色速度が改善されたフォトクロミックシートを提供することでもある。さらにまた、本発明の目的は、カメラの絞りの機構の代用としてのフォトクロミックシートの実用化を可能にすることでもある。

40 【0007】

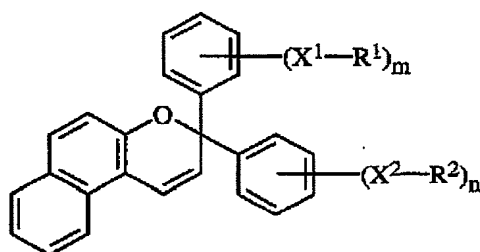
【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記のフォトクロミック化合物、フォトクロミック液状組成物、フォトクロミックシートおよびカメラにより達成された。

(1) 下記式(Ia)で表わされるフォトクロミック化合物。

【0008】

【化5】

(Ia)



【0009】式中、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子であり； $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数が3乃至20の分岐を有するアルキル基であり；そして、 $m$  および  $n$  は、それぞれ整数であって、 $m$  と  $n$  との合計が1、2、3または4である。

(2) 上記式 (Ia) で表わされるフォトクロミック化合物および有機化合物を含む油滴が親水性ポリマーを含む水相中に分散しているフォトクロミック液状組成物。

(3) 透明支持体上に親水性ポリマーを含む親水性層を有し、上記式 (Ia) で表わされるフォトクロミック化合物および有機溶媒を含む油滴が親水性層中に分散しているフォトクロミックシート。

(4) レンズの前方または後方にフォトクロミックシートが配置されているか、あるいはレンズとフォトクロミックシートとが一体に形成されているカメラであって、上記フォトクロミックシートが、透明支持体上に親水性ポリマーを含む親水性層を有し、上記式 (Ia) で表わされるフォトクロミック化合物を含む油滴が親水性層中に分散しているシートであることを特徴とするカメラ。

【0010】

【発明の効果】本発明者の研究によれば、上記式 (Ia) で表わされるフォトクロミック化合物は、水相への分散性が良好であり、短時間の攪拌により微細かつ均一な乳化物（フォトクロミック液状組成物）を得ることができる。さらに、上記式 (Ia) で表わされるフォトクロミック化合物は、発色および消色速度のような、フォトクロミック化合物に普通に要求される性質も優れている。本発明のフォトクロミック化合物を用いることで、従来の有機フォトクロミック化合物の分散に時間がかかるのと、特公平7-26095号公報記載の発明の問題が解消される。従って、本発明のフォトクロミック液状組成物では、有機溶媒の油滴を使用したことによる発色および消色速度の改善効果（特公平7-26095号公報に記載の発明の効果）も得られる。さらに、有機フォトクロミック化合物の発色および消色速度が遅いとの問題が解消されるため、カメラの絞りの機構の代用としてフォトクロミックシートを実用化することが可能になっ

た。

【0011】

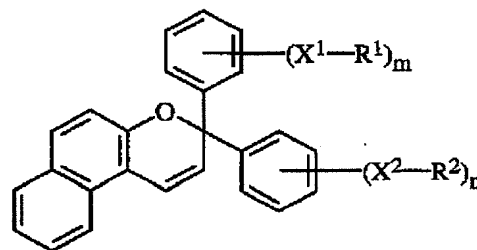
【発明の実施の形態】

（本発明のフォトクロミック化合物）本発明は、下記式 (Ia) で表わされるフォトクロミック化合物を用いる。

【0012】

【化6】

(Ia)



【0013】式 (Ia) において、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子である。酸素原子の方が硫黄原子よりも好ましい。 $X^1$  および  $X^2$  がベンゼン環に結合する位置については、特に制限はない。式 (Ia) において、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数が3乃至20の分岐を有するアルキル基である。鎖状分岐アルキル基の方が、環状分岐アルキル基よりも好ましい。アルキル基の炭素原子数は、3乃至15であることが好ましく、3乃至10であることがより好ましく、3乃至8であることがさらに好ましく、3乃至6であることが最も好ましい。分岐を生じる炭素原子は、第三炭素原子であっても、第四炭素原子であってもよい。分岐を有する炭素原子は、アルキル基の1位～6位であることが好ましく、1位～4位であることがより好ましく、1位～3位であることがさらに好ましく、1位または2位であることが最も好ましい。複数の分岐を有していてもよい。分岐を有するアルキル基の例には、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、1-エチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、イソヘキシルおよび1-メチル-1-エチルプロピルが含まれる。

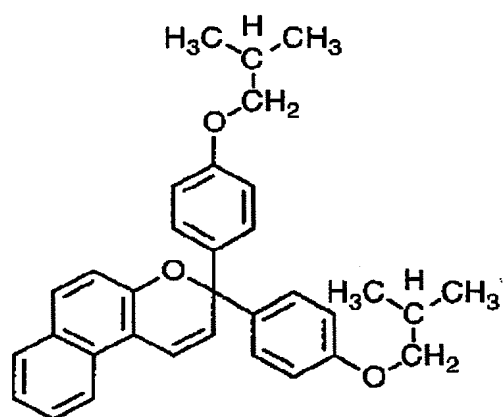
【0014】式 (Ia) において、 $m$  および  $n$  は、それぞれ整数 (0～4) であって、 $m$  と  $n$  との合計が1、2、3または4である。 $m$  または  $n$  が2～4の場合、 $X^1-R^1$  または  $X^2-R^2$  で表わされる複数の基は、互いに異なってもよい。以下に式 (Ia) で表わされるフォトクロミック化合物の具体例を示す。

【0015】

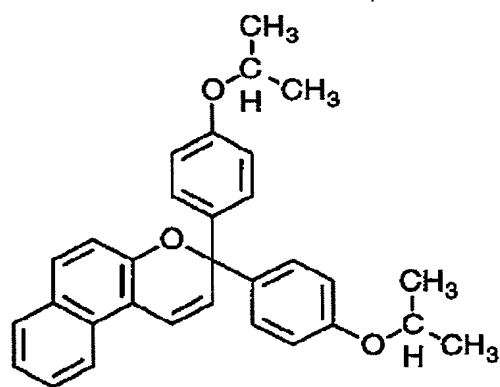
【化7】

(Ia-1)

7



(Ia-2)

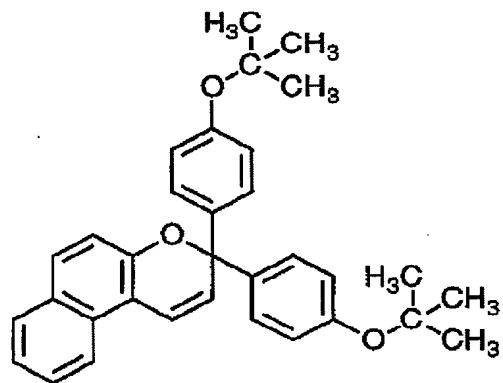
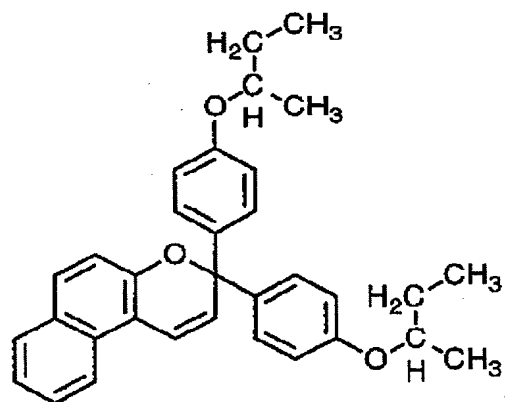


【0016】

(Ia-3)

\* \* 【化8】

(Ia-4)

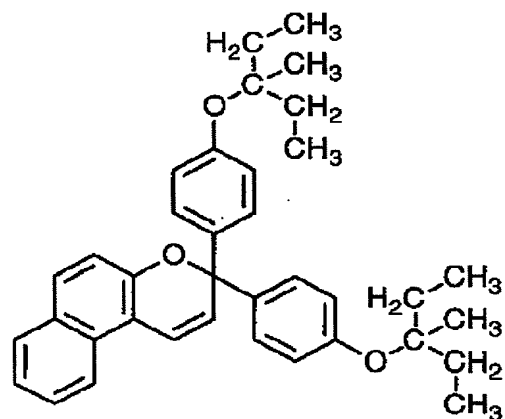
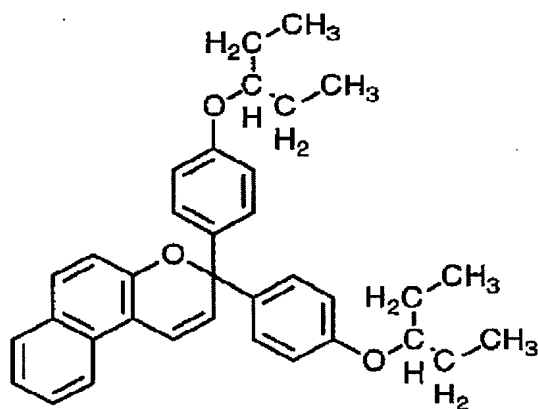


【0017】

(Ia-5)

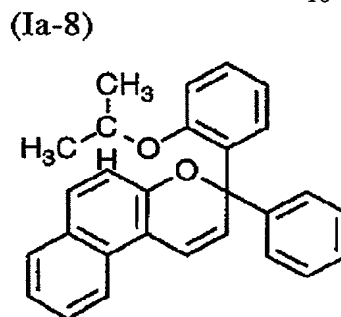
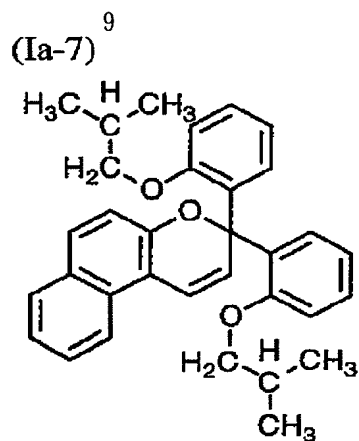
※ ※ 【化9】

(Ia-6)



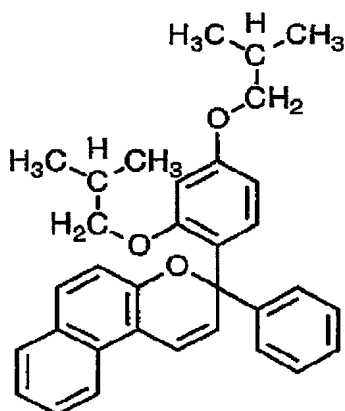
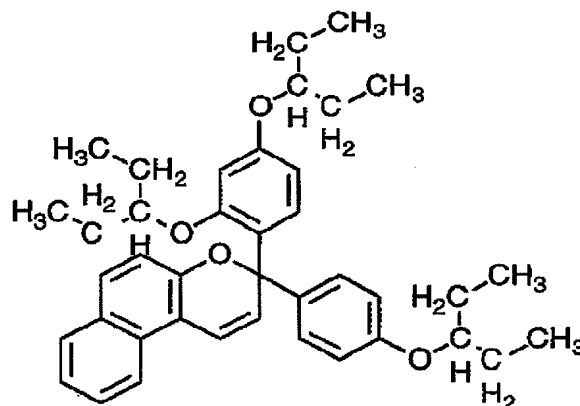
【0018】

【化10】



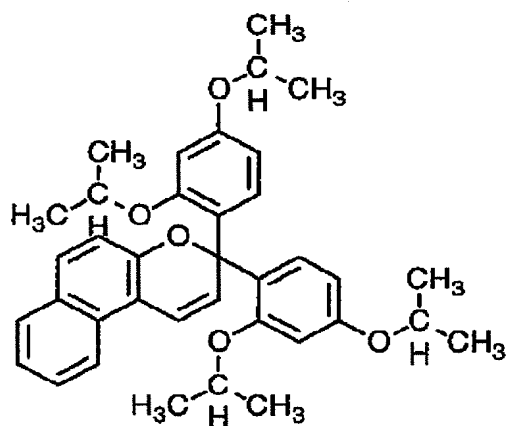
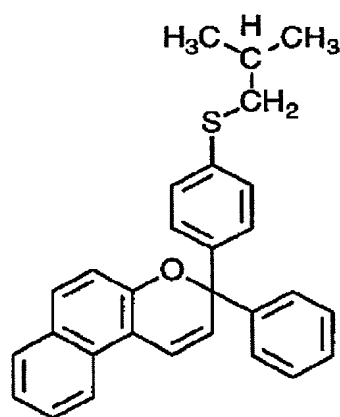
【0019】

(Ia-9)

\* \* 【化11】  
(Ia-10)

【0020】

(Ia-11)

\* \* 【化12】  
(Ia-12)

【0021】フォトクロミック化合物の使用量は、フォトクロミックシートにおける塗布量として、0.05乃至10 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1乃至5 g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。二種類以上のフォトクロミック化合物を併用してもよい。特に、望ましい発色色相（例えば、黒色）を得るためには、複数のフォトクロミック化合物の併用が有効である。他のフォトクロミック化合物と併用してもよい。

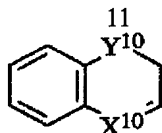
【0022】（併用できる他のフォトクロミック化合

50

物）フォトクロミック化合物には、インドリノスピロピラン化合物、フルギド化合物、ピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロナフトオキサジン化合物、ジアリールエテン化合物、クロメン化合物、これらの化合物のチオ体、スチルベン誘導体およびアゾ化合物が含まれる。フォトクロミック化合物は、一般に部分骨格として下記の環状構造を有する。

【0023】

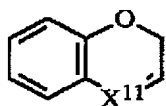
【化13】



【0024】上記式において、 $X^{10}$  は炭素原子または窒素原子であり； $Y^{10}$  は酸素原子または硫黄原子であり；環に含まれる原子には、一または二個の置換基が結合していてもよく；そして、二個以上の置換基が結合して、縮合環またはスピロ環を形成してもよい。

【0025】置換基の例には、アルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、iso-プロピル、ブチル、sec-ブチル、ペンチル、iso-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ドデシル、ステアシル）、置換アルキル基（例、トリフルオロメチル、N-（p-プロピルフェニル）カルバモイルメチル、N-iso-ペンチルカルバモイルメチル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-プロポキシカルボニルエチル）、アルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ、プロトキシ、オクチルオキシ）、置換アルコキシ基（例、2-ヒドロキシエトキシ、3-ヒドロキシプロポキシ）、アルコキシカルボニル基（例、エトキシカルボニル）、アルキルチオ基（例、メチルチオ）、アラルキル基（例、ベンジル）、置換アラルキル基（例、n-ペンタデシルベンジル）、アラルキルチオ基（例、ベンジルチオ）、アルケニル基（例、1-プロペニル、アリル）、アリール基（例、フェニル）、置換アリール基（例、ジイソプロピルナフチル）、アリールオキシ基（例、フェノキシ）、アリールオキシカルボニル基（例、フェノキシカルボニル）、アリールチオ基（例、フェニルチオ、ナフチルチ\*

(I)



【0028】上記式（I）および（II）において、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$  および  $X^{13}$  は、それぞれ独立に、炭素原子または窒素原子であり； $Y^{11}$  は酸素原子または硫黄原子であり； $R^{11}$  は水素原子または置換基であり；環に含まれる原子には、さらに、一または二個の置換基が結合していてもよく；そして、二個以上の置換基が結合して、縮合環またはスピロ環を形成してもよい。置換基の例は、

12

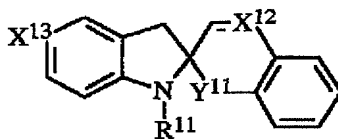
\*オ）、ハロゲン原子（例、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、置換アミノ基（例、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、エチルブチルアミノ、フェニルアミノ）、アミド基（例、アセトアミド、プロピオンアミド、ブチルアミド、ベンズアミド、メタクリルアミド、2-フランカルボキサミド）、アシル基（例、アセチル、ベンゾイル、アクリロイル）、アシルオキシ基（例、アセトキシ、アクリロイルオキシ）、アルキルスルホニル基（例、メタンスルホニル、ブタンスルホニル）、置換カルバモイル基（例、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-iso-ペンチルカルバモイル、N-ブチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-ヒドロキシ-N-メチルカルバモイル、N-ヒドロキシカルバモイル）、置換スルファモイル基（例、ブタンスルファモイル）、置換カルバモイルオキシ基（例、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ）、複素環基（例、ピペリジノ、ピロリジノ、フリル）、ウレイド、ヒドロキシ、シアノおよびニトロが含まれる。

【0026】置換基の炭素原子数は、30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、15以下であることがさらに好ましく、10以下であることが最も好ましい。置換基が結合して形成する縮合環およびスピロ環については、後述する具体例において例示する。好ましいフォトクロミック化合物の母核を、下記式（I）および（II）で表わす。

【0027】

【化14】

(II)

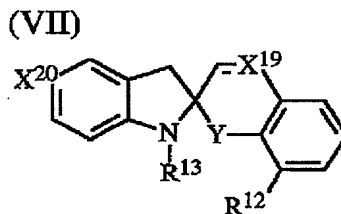
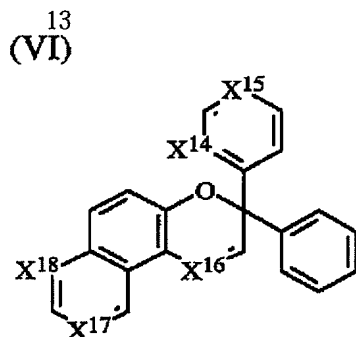


前述した通りである。置換基が結合して形成する縮合環およびスピロ環については、後述する具体例において例示する。さらに好ましいフォトクロミック化合物を、下記式（VI）および（VII）で表わす。

【0029】

【化15】





【0030】上記式 (VI) において、 $X^{14}$ 、 $X^{15}$ 、 $X^{16}$ 、 $X^{17}$  および  $X^{18}$  は、それぞれ独立に、炭素原子または窒素原子であり；環に含まれる原子には、さらに、一または二個の置換基が結合していてもよく；そして、二個以上の置換基が結合して、縮合環またはスピロ環を形成してもよい。置換基の例は、前述した通りである。置換基が結合して形成する縮合環およびスピロ環については、後述する具体例において例示する。上記式 (VII) において、 $X^{19}$  および  $X^{20}$  は、それぞれ独立に、炭素原子または窒素原子であり；Yは酸素原子または硫黄原子であり； $R^{12}$  および  $R^{13}$  は、それぞれ独立に、水素原子または置換基であり；環に含まれる原子には、さらに、一または二個の置換基が結合していてもよく；二個以上の置換基が結合して、縮合環またはスピロ環を形成してもよく；そして、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  の少なくとも一方は、ヒドロキシ、アミド結合またはスルホンアミド結合を含む置換基である。置換基の例は、前述した通りである。

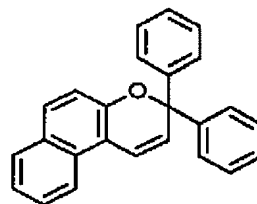
【0031】ヒドロキシ、アミド結合またはスルホンアミド結合を含む置換基の例には、カルバモイル置換アルキル基（例、N-（p-プロピルフェニル）カルバモイルメチル、N-iso-ペンチルカルバモイルメチル）、ヒドロキシ置換アルキル基（例、2-ヒドロキシエチル）、ヒドロキシ置換アルコキシ基（例、2-ヒドロキシエトキシ、3-ヒドロキシプロポキシ）、アミド基（例、アセトアミド、プロピオンアミド、ブチルアミ

\*ド、ベンズアミド、メタクリルアミド、2-フランカルボキサミド）、置換カルバモイル基（例、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-iso-ペンチルカルバモイル、N-ブチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-ヒドロキシ-N-メチルカルバモイル、N-ヒドロキシカルバモイル）、置換スルファモイル基（例、ブタンスルファモイル）、置換カルバモイルオキシ基（例、N、N-ジエチルカルバモイルオキシ）およびウレイドが含まれる。置換基が結合して形成する縮合環およびスピロ環については、以下の具体例において例示する。以下に、併用できる他のフォトクロミック化合物の具体例を示す。

【0032】

【化16】

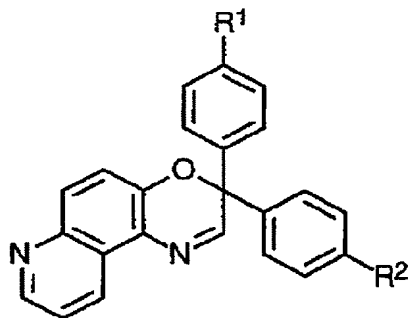
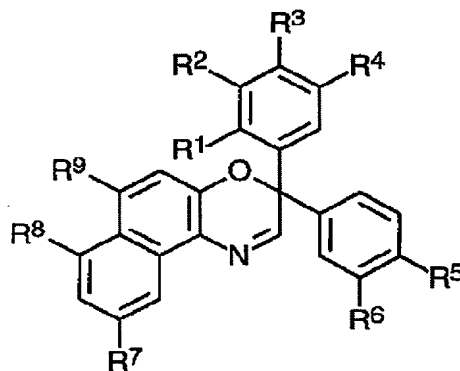
(Ia-0)



【0033】

【化17】

(Ic)



【0034】

具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

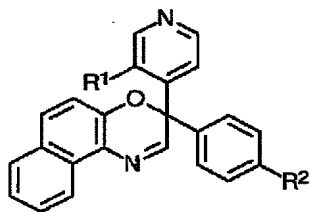
I b-01  $R^1$ 、 $R^2$  = ジメチルアミノ  
 I b-02  $R^1$ 、 $R^2$  = メトキシ  
 I b-03  $R^1$ 、 $R^2$  = ブトキシ  
 I b-04  $R^1$ 、 $R^2$  = ブチロイル

I c-01  $R^3$  = ブトキシ、 $R^5$  = アセトアミド  
 I c-02  $R^2$ 、 $R^3$  = メチル、 $R^5$  = メトキシ、 $R^9$  = プロピル  
 I c-03  $R^1$  = フルオロ、 $R^4$  = トリフルオロメチル、 $R^5$  = メトキシ  
 I c-04  $R^3$  = ジメチルアミノ  
 I c-05  $R^3$  = ブトキシ、 $R^5$  = ブチルアミド  
 I c-06  $R^2$  = メチル、 $R^3$  = エチル、 $R^5$  = メトキシ、 $R^9$  = メトキシ  
 I c-07  $R^1$  = フルオロ、 $R^4$  = トリフルオロメチル、 $R^5$  = フェノキシ  
 I c-08  $R^3$ 、 $R^5$  = メトキシ、 $R^7$  = ヒドロキシ  
 I c-09  $R^5$  = メチル、 $R^7$  = メトキシ  
 I c-10  $R^3$  = メトキシ、 $R^6$  = メチル、 $R^8$  = プロピオンアミド

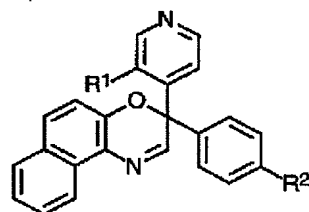
【0035】

\* \* 【化18】

(Id)



(Ie)



【0036】

具体例 置換基 (記載のないRは水素原子)

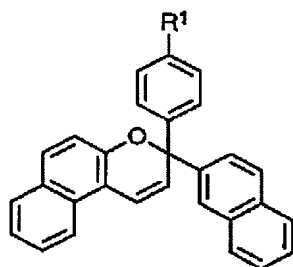
I d-01  $R^1$  = メチル、 $R^2$  = ブチル  
 I d-02  $R^2$  = オクチル

I e-01  $R^1$  = メチル、 $R^2$  = ブチル  
 I e-02  $R^2$  = アセチル

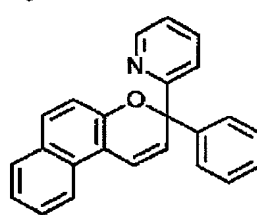
【0037】

※ ※ 【化19】

(If)



(Ig)



【0038】

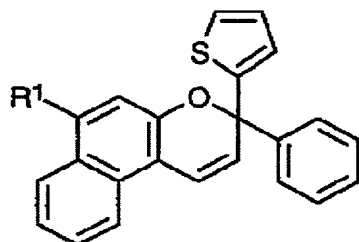
具体例 置換基 (記載のないRは水素原子)

I f -00 無置換  
I f -01  $R^1$  =ブトキシ

I g -00 無置換

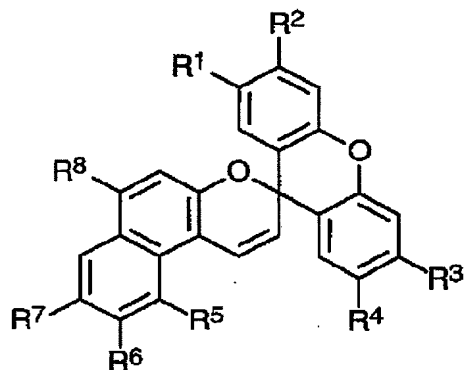
【0039】

(Ih)



\* \* 【化20】

(Ii)



【0040】

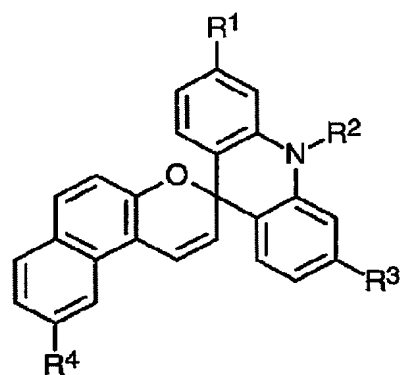
具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

- I h -00 無置換  
I h -01  $R^1$  =メトキシ  
I h -02  $R^2$  =オクチルオキシ
- I i -00 無置換  
I i -01  $R^1$  =プロモ  
I i -02  $R^2$  =ジブチルアミノ、 $R^3$  =メチル、 $R^4$  =フェニルアミノ、 $R^6$  =オクチルオキシ  
I i -03  $R^2$  =メトキシ  
I i -04  $R^2$ 、 $R^3$  =クロロ  
I i -05  $R^2$ 、 $R^3$  =メトキシ  
I i -06  $R^1$ 、 $R^2$  =メチル、 $R^3$  =メトキシ、 $R^8$  =プロピル  
I i -07  $R^3$  =アセトアミド、 $R^5$  =メトキシ  
I i -08  $R^2$  =メチル、 $R^3$  =メトキシ、 $R^8$  =プロピル  
I i -09  $R^2$  =ジエチルアミノ、 $R^3$  =ブチル、 $R^4$  =アニリノ  
I i -10  $R^2$  =ジブチルアミノ、 $R^3$  =メチル、 $R^4$  =トルイジノ  
I i -11  $R^2$  =メトキシ、 $R^3$  =ブトキシ、 $R^6$  =ペンチルオキシ  
I i -12  $R^2$  =ジヘキシルアミノ、 $R^3$  =エチル、 $R^4$  =アニリノ、 $R^6$  =ブチル、 $R^8$  =メチル  
I i -13  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^8$  =ブトキシ

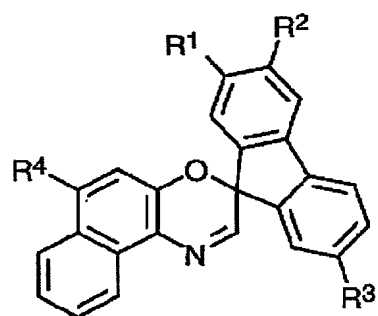
【0041】

【化21】

(Ij) 19



(Ik)



【0042】

具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

I j -01 R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup> = メトキシ、R<sup>2</sup> = エチル、R<sup>3</sup> = メチル

I j -02 R<sup>2</sup> = メチル、R<sup>3</sup> = アセトアミド

I k -01 R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup> = メトキシ、R<sup>3</sup> = ジメチルアミノ

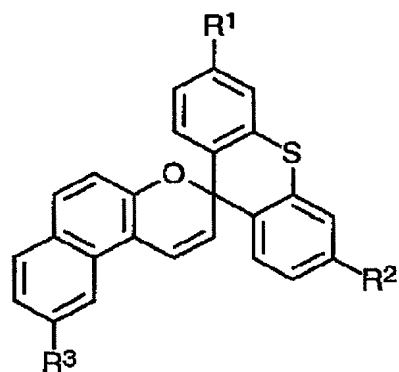
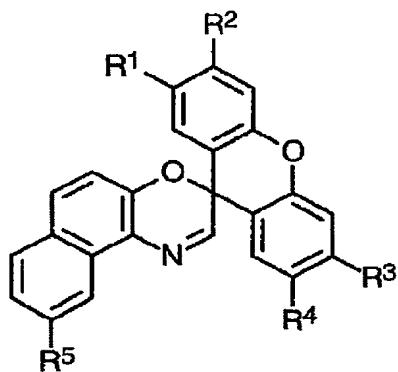
I k -02 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup> = メトキシ、R<sup>3</sup> = ジメチルアミノ

【0043】

\* \* 【化22】

(II)

(Im)



【0044】

具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

I 1 -01 R<sup>2</sup> = ジブチルアミノ、R<sup>3</sup> = メチル、R<sup>4</sup> = アニリノ

I 1 -02 R<sup>1</sup> = ブトキシ、R<sup>2</sup> = ジブチルアミノ、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> = メチル、  
R<sup>5</sup> = メトキシ

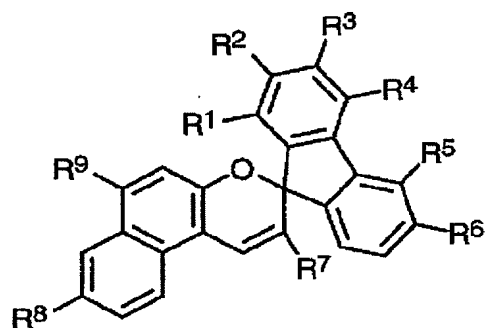
I m -01 R<sup>1</sup> = メトキシ、R<sup>2</sup> = エトキシ、R<sup>3</sup> = アセトキシ

I m -02 R<sup>1</sup> = ブトキシ、R<sup>2</sup> = アセトアミド

【0045】

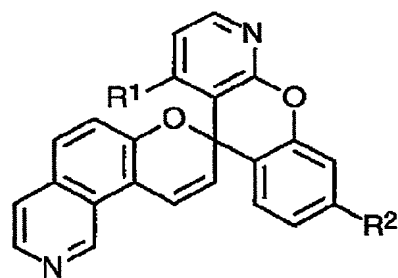
【化23】

(In) 21



(Io)

22



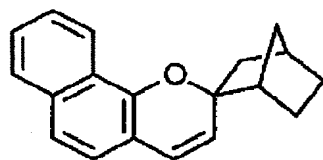
【0046】

具体例	置換基 (記載のないRは水素原子)
In-00	無置換
In-01	R <sup>3</sup> = ヒドロキシ、R <sup>5</sup> = クロロ、R <sup>8</sup> = アセチル
In-02	R <sup>1</sup> = フルオロ、R <sup>4</sup> = トリフルオロメチル、R <sup>6</sup> = メトキシ
In-03	R <sup>3</sup> 、R <sup>6</sup> = ジメチルアミノ、R <sup>9</sup> = プロピル
In-04	R <sup>3</sup> = ヒドロキシ、R <sup>6</sup> = クロロ、R <sup>7</sup> = メチル、R <sup>8</sup> = アセチル
In-05	R <sup>1</sup> = フルオロ、R <sup>4</sup> = トリフルオロメチル、R <sup>6</sup> = フェノキシ
In-06	R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> = メチル、R <sup>6</sup> = メトキシ
In-07	R <sup>3</sup> 、R <sup>6</sup> = ジメチルアミノ
In-08	R <sup>3</sup> = ジメチルアミノ
Io-01	R <sup>1</sup> = メチル、R <sup>2</sup> = メトキシ

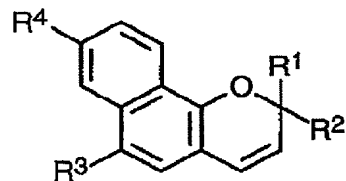
【0047】

\* \* 【化24】

(Ip)



(Iq)

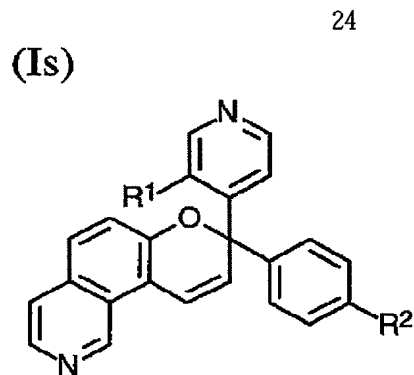
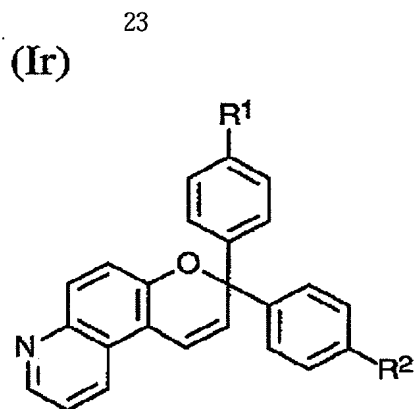


【0048】

具体例	置換基 (記載のないRは水素原子)
Ip-00	無置換
Iq-01	R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> = メチル
Iq-02	R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> = フェニル
Iq-03	R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> = メチル、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> = メトキシ

【0049】

【化25】



【0050】

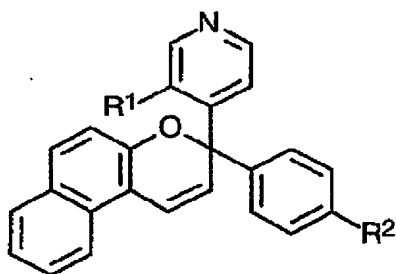
具体例	置換基（記載のないRは水素原子）
-----	------------------

I r-01	$R^1$ 、 $R^2$ = ジメチルアミノ
--------	-------------------------

I s-01	$R^1$ = メチル、 $R^2$ = メトキシ
--------	---------------------------

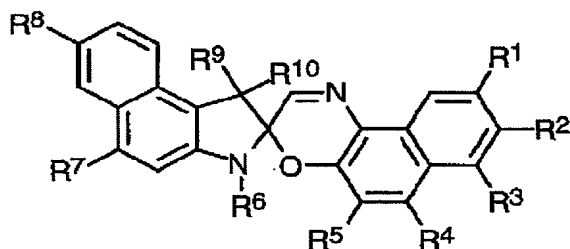
【0051】

(It)



\*20\* 【化26】

(IIa)



【0052】

具体例	置換基（記載のないRは水素原子）
-----	------------------

I t-01	$R^1$ = メチル、 $R^2$ = ブチル
--------	--------------------------

II a-01	$R^2$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル、 $R^6$ = ヘキシル
---------	--

II a-02	$R^2$ = メチルチオ、 $R^6$ = sec-ブチル、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル
---------	--

II a-03	$R^2$ = ベンゾイル、 $R^6$ = ベンジル、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル
---------	---

II a-04	$R^2$ = フェニルチオ、 $R^6$ = iso-ペンチル、 $R^8$ = メトキシ、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル
---------	--

II a-05	$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル、 $R^4$ = アセチル、 $R^7$ = メトキシ、
---------	---

II a-06	$R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル
---------	--

II a-07	$R^1$ = アセトキシ、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル
---------	---

II a-08	$R^2$ = メトキシ、 $R^4$ = ピペリジノ、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル
---------	---

II a-09	$R^2$ = ヒドロキシ、 $R^4$ = シアノ、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル
---------	--

II a-10	$R^2$ = メトキシ、 $R^4$ = トリフルオロメチル、 $R^6$ = ヘキシル、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = メチル
---------	---

II a-11	$R^1$ = フェノキシ、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ = エチル
---------	---

- II a-12  $R^1$  = メタクリルアミド、 $R^3$  = エチルブチルアミノ  
 $R^6$  = ヘプチル、 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-13  $R^3$  = アクリロイルオキシ、 $R^4$  = 1-プロペニル、  
 $R^6$  = プロピル、 $R^7$  = クロロ、 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-14  $R^2$  = N-ブチルカルバモイル、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-15  $R^1$  = エチルアミノ、 $R^4$  = トリフルオロメチル、  
 $R^6$  = 2-プロポキシカルボニルエチル、 $R^9$ 、 $R^{10}$  = エチル

## 【0053】

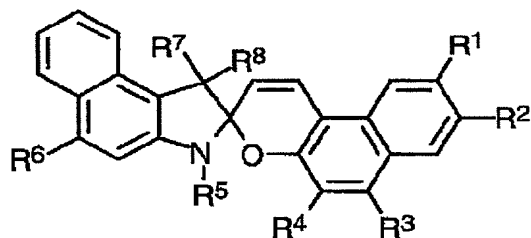
(続き)

- II a-51  $R^5$  = N-フェニルカルバモイル、 $R^6$  = ブチル、  
 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-52  $R^5$  = 2-ヒドロキシエトキシ、 $R^6$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  = エチル  
 II a-53  $R^6$  = 2-ヒドロキシエチル、 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-54  $R^5$  = ブチルアミド、 $R^6$  = プロピル、 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-55  $R^5$  = ヒドロキシ、 $R^6$  = ブチル、 $R^8$  = メトキシ、  
 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-56  $R^2$  = ブロモ、 $R^6$  = 2-ヒドロキシエチル、 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-57  $R^2$  = エトキシカルボニル、 $R^6$  = 2-ヒドロキシエチル、  
 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-58  $R^5$  = ウレイド、 $R^6$  = ヘキシル、 $R^9$ 、 $R^{10}$  = メチル  
 II a-59  $R^5$  = N-フェニルカルバモイル、 $R^6$  = ベンジル  
 II a-60  $R^5$  = N-フェニルカルバモイル、 $R^6$  = 2-エチルヘキシル  
 II a-61  $R^5$  = N-トリルカルバモイル、 $R^6$  = オクチル、  
 $R^7$  = ジブチルアミノ

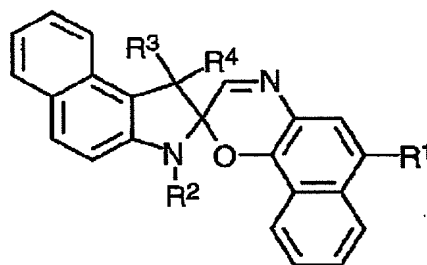
## 【0054】

\* \* 【化27】

(IIb)



(IIc)



## 【0055】

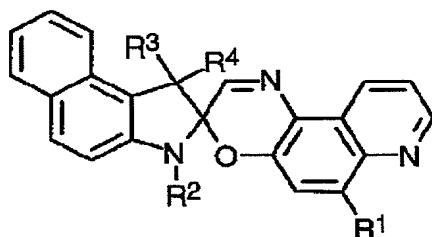
具体例 置換基 (記載のないRは水素原子)

- II b-01  $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  = エチル  
 II b-02  $R^2$  = メトキシ、 $R^3$  = エトキシ、 $R^5$  = ドデシル、  
 $R^7$ 、 $R^8$  = メチル  
 II b-03  $R^1$  = アセチル、 $R^2$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  = メチル、 $R^3$  = クロロ、  
 $R^5$  = オクチル  
 II b-51  $R^4$  = N-フェニルカルバモイル、 $R^5$  = ブチル、  
 $R^7$ 、 $R^8$  = メチル

IIc-01  $R^1$  = ニトロ、 $R^2$  = プロピル、 $R^3$ 、 $R^4$  = メチル

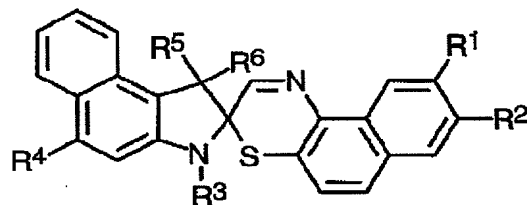
【0056】

(II d)



\* \* 【化 2 8】

(II e)



【0057】

具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

II d-01  $R^1$  = エチル、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  = メチル

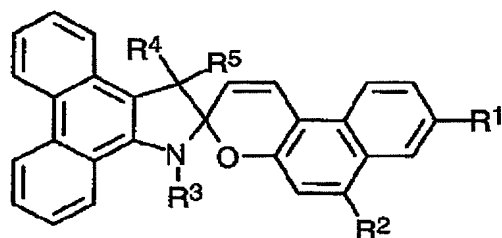
II d-51  $R^2$  = N-（p-プロピルフェニル）カルバモイルメチル、  
 $R^3$ 、 $R^4$  = メチル

II e-01  $R^1$  = メトキシ、 $R^2$  = エトキシ、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  = メチル

II e-02  $R^1$  = アセチル、 $R^2$ 、 $R^4$  = メトキシ、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  = メチル

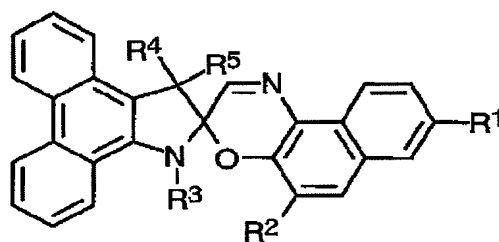
【0058】

(II f)



※ ※ 【化 2 9】

(II g)



【0059】

具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

II f-01  $R^1$  = ブタンシルホニル、 $R^2$  = クロロ、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

II g-01  $R^1$  = メトキシ、 $R^2$  = ジエチルアミノ、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

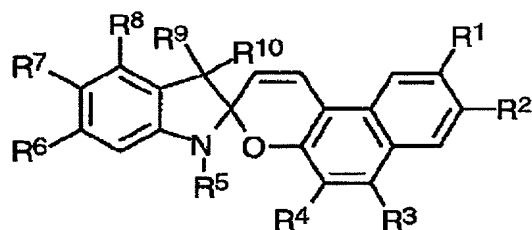
II g-51  $R^2$  = N-シクロヘキシルカルバモイル、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

【0060】

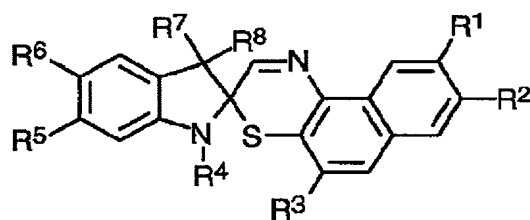
【化 3 0】



(IIh)



(IIi)



【0061】

10

具体例	置換基 (記載のない R は水素原子)
IIh-01	R <sup>5</sup> = ヘキシル、R <sup>8</sup> 、R <sup>9</sup> = メチル
IIh-02	R <sup>5</sup> 、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル
IIh-03	R <sup>5</sup> 、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = エチル
IIh-04	R <sup>5</sup> = ベンジル、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル
IIh-05	R <sup>5</sup> 、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル、R <sup>7</sup> = クロロ
IIh-06	R <sup>5</sup> 、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル、R <sup>7</sup> = メトキシ
IIh-07	R <sup>3</sup> = エトキシ、R <sup>5</sup> 、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル
IIh-08	R <sup>2</sup> = ニトロ、R <sup>5</sup> 、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル
IIh-09	R <sup>2</sup> = ブチル、R <sup>5</sup> 、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル
IIh-10	R <sup>2</sup> = エチル、R <sup>4</sup> = メタンスルホニル、R <sup>5</sup> 、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = エチル
IIh-11	R <sup>2</sup> = メトキシ、R <sup>3</sup> = エトキシ、R <sup>5</sup> = ドデシル、 R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル
IIh-12	R <sup>1</sup> = アセチル、R <sup>2</sup> 、R <sup>6</sup> 、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル、R <sup>3</sup> = クロロ、 R <sup>5</sup> = オクチル
IIh-13	R <sup>4</sup> = N-フェニルカルバモイル
IIh-14	R <sup>4</sup> = N-キシリルカルバモイル、R <sup>5</sup> = イソプロピル、 R <sup>7</sup> = ジメチルアミノ
IIh-15	R <sup>4</sup> = N-ブトキシフェニルカルバモイル、 R <sup>5</sup> = 2-エチルヘキシル、R <sup>9</sup> 、R <sup>10</sup> = メチル

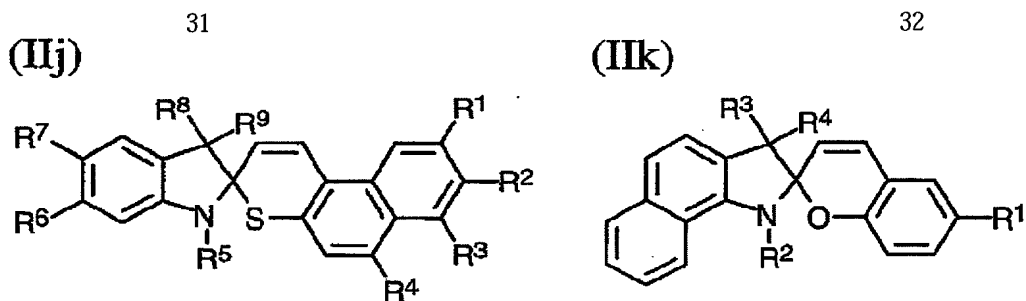
【0062】

(続き)

IIi-01	R <sup>4</sup> 、R <sup>6</sup> 、R <sup>7</sup> 、R <sup>8</sup> = メチル
IIi-02	R <sup>1</sup> = アセチル、R <sup>2</sup> = トリフルオロメチル、R <sup>4</sup> = エチル、 R <sup>5</sup> 、R <sup>6</sup> 、R <sup>7</sup> 、R <sup>8</sup> = メチル
IIi-03	R <sup>1</sup> 、R <sup>6</sup> = メトキシ、R <sup>2</sup> = エトキシ、R <sup>4</sup> 、R <sup>7</sup> 、R <sup>8</sup> = メチル
IIi-04	R <sup>1</sup> 、R <sup>4</sup> 、R <sup>7</sup> 、R <sup>8</sup> = メチル、R <sup>2</sup> = トリフルオロメチル、 R <sup>5</sup> 、R <sup>6</sup> = メトキシ
IIi-05	R <sup>1</sup> = メトキシ、R <sup>2</sup> = エトキシ、R <sup>4</sup> 、R <sup>7</sup> 、R <sup>8</sup> = メチル
IIi-06	R <sup>1</sup> = アセチル、R <sup>2</sup> 、R <sup>5</sup> = メトキシ、 R <sup>3</sup> = N-メチルカルバモイル、R <sup>4</sup> 、R <sup>7</sup> 、R <sup>8</sup> = メチル

【0063】

【化31】



【0064】

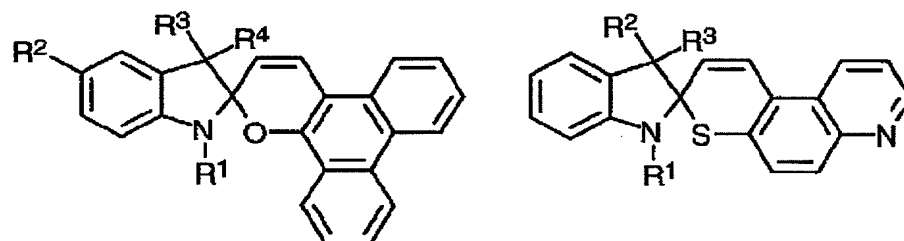
具体例	置換基 (記載のないRは水素原子)
IIj-01	R <sup>1</sup> = アセトキシ、R <sup>5</sup> 、R <sup>8</sup> 、R <sup>9</sup> = メチル
IIj-02	R <sup>4</sup> = ピペリジノ、R <sup>5</sup> 、R <sup>8</sup> 、R <sup>9</sup> = メチル
IIj-03	R <sup>1</sup> 、R <sup>7</sup> = メトキシ、R <sup>2</sup> = エトキシ、R <sup>5</sup> 、R <sup>8</sup> 、R <sup>9</sup> = メチル
IIj-04	R <sup>2</sup> 、R <sup>4</sup> = トリフルオロメチル、R <sup>5</sup> = ヘキシル、 R <sup>8</sup> 、R <sup>9</sup> = メチル
IIj-05	R <sup>3</sup> = フェニル、R <sup>4</sup> = 1-プロペニル、R <sup>5</sup> = プロピル、 R <sup>6</sup> 、R <sup>7</sup> = クロロ、R <sup>8</sup> 、R <sup>9</sup> = メチル
IIj-06	R <sup>1</sup> = メチル、R <sup>2</sup> = トリフルオロメチル、 R <sup>5</sup> 、R <sup>8</sup> 、R <sup>9</sup> = プロピル、R <sup>6</sup> 、R <sup>7</sup> = メトキシ
IIk-01	R <sup>1</sup> = ニトロ、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> = メチル

【0065】

\* \* 【化32】

(III)

(IIIm)



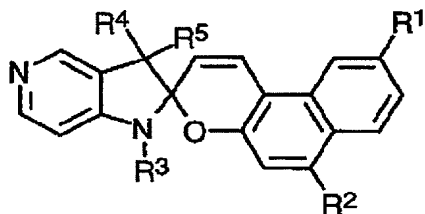
【0066】

具体例	置換基 (記載のないRは水素原子)
II1-01	R <sup>1</sup> 、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> = メチル、R <sup>2</sup> = クロロ
IIIm-01	R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> = メチル

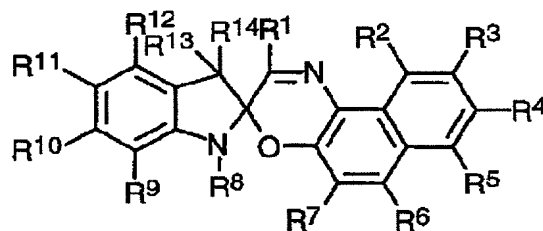
【0067】

【化33】

(II n)



(II o)



【0068】

10

具 thể例 置換基 (記載のないRは水素原子)

II n-01  $R^1$  = フェニル、 $R^2$  = トリフルオロメチル、  
 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = エチル

II o-01  $R^8$  = ヘキシル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-02  $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-03  $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = エチル

II o-04  $R^8$  = ベンジル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-05  $R^8$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-06  $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル、 $R^{11}$  = クロロ

II o-07  $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル、 $R^{11}$  = メトキシ

II o-08  $R^3$  = アセトキシ、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-09  $R^6$  = エトキシ、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-10  $R^6$  = ピペリジノ、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-11  $R^4$  = ニトロ、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル、 $R^{11}$  = クロロ

II o-12  $R^4$ 、 $R^6$  = トリフルオロメチル、 $R^8$  = ヘキシル、  
 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-13  $R^4$  = ブチル、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-14  $R^3$  = エチル、 $R^5$  = ブチル、 $R^8$  = ヘプチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-15  $R^3$  = アセチル、 $R^4$  = トリフルオロメチル、 $R^8$  = エチル、  
 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

【0069】

(続き)

II o-16  $R^5$  = フェニル、 $R^6$  = 1-プロペニル、 $R^8$  = プロピル、  
 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  = クロロ、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-17  $R^4$  = メチル、 $R^8$  = ヘキシル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-18  $R^4$  = メチルチオ、 $R^8$  = sec-ブチル、 $R^{12}$  = メトキシ、  
 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-19  $R^4$  = フェニルチオ、 $R^8$  = iso-ペンチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-20  $R^3$ 、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル、 $R^4$  = メタンスルホニル、  
 $R^6$  = アセチル、 $R^{10}$  = メトキシ、 $R^{12}$  = エチル

II o-21  $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-22  $R^3$  = アセトキシ、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-23  $R^4$  = アセチル、 $R^6$  = ピペリジノ、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-24  $R^4$  = ヒドロキシ、 $R^6$  = シアノ、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

II o-25  $R^4$  = メトキシ、 $R^6$  = トリフルオロメチル、 $R^8$  = ヘキシル、

- $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-26  $R^3$  = フェノキシ、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = エチル  
 II o-27  $R^3$  = メタクリルアミド、 $R^5$  = エチルアミノ、 $R^6$  = ブチル、  
 $R^8$  = ヘプチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-28  $R^1$  = ピペリジノ、 $R^5$  = アクリロイルオキシ、  
 $R^6$  = 1-プロペニル、 $R^8$  = プロピル、 $R^{10}$  = クロロ、  
 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-29  $R^4$  = N-ブチルカルバモイル、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-30  $R^3$  = エチルアミノ、 $R^6$  = トリフルオロメチル、  
 $R^8$  = 2-プロポキシカルボニルエチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = エチル  
 II o-31  $R^8$  = オクチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

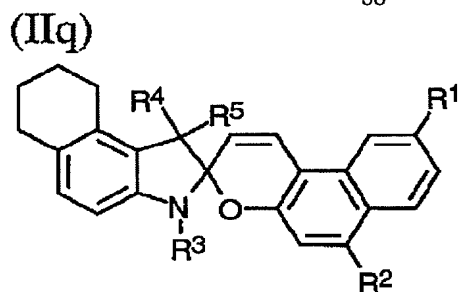
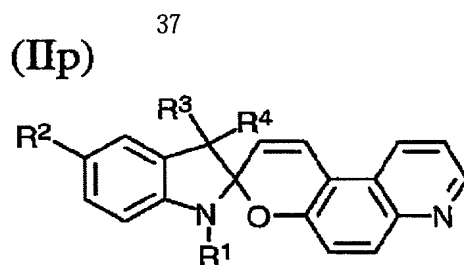
【0070】

(続き)

- II o-51  $R^7$  = N-フェニルカルバモイル、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-52  $R^7$  = N-ブチルカルバモイル、 $R^8$  = エチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-53  $R^7$  = N-iso-ペンチルカルバモイル、 $R^8$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = エチル、  
 $R^{11}$  = メチル  
 II o-54  $R^4$  = メトキシ、 $R^7$  = N-ヒドロキシ-N-メチルカルバモイル、  
 $R^8$  = ヘキシル、 $R^{11}$  = クロロ、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-55  $R^7$  = N-シクロヘキシルカルバモイル、 $R^8$  = ペンジル、  
 $R^{11}$  = メトキシ、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-56  $R^7$  = N-ヒドロキシカルバモイル、 $R^8$  = 2-メトキシエチル、  
 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-57  $R^4$ 、 $R^7$  = ブタンスルファモイル、 $R^8$  = iso-プロピル、  
 $R^{13}$  = メチル、 $R^{14}$  = エチル  
 II o-58  $R^7$  = アセトアミド、 $R^8$  = プロピル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-59  $R^7$  = ヒドロキシ、 $R^8$  = ヘキシル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-60  $R^7$  = ベンズアミド、 $R^8$  = ペンチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-61  $R^7$  = 2-フランカルボキサミド、 $R^8$  = アリル、  
 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-62  $R^7$  = 2-ヒドロキシエトキシ、 $R^8$  = エチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-63  $R^1$  = 3-ヒドロキシプロポキシ、 $R^8$  = プロピル、  
 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-64  $R^8$  = 2-ヒドロキシエチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-65  $R^8$  = N-iso-ペンチルカルバモイルメチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-66  $R^7$  = N-フェニルカルバモイル、  
 $R^8$  = N-iso-ペンチルカルバモイルメチル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル  
 II o-67  $R^2$  = メトキシ、 $R^7$  = N-エチルカルバモイル、 $R^8$  = エチル、  
 $R^9$ 、 $R^{11}$  = クロロ、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  = メチル

【0071】

【化34】



【0072】

10

具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

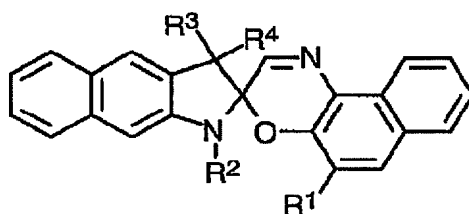
IIp-01  $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  = メチル、 $R^2$  = メトキシ

IIq-01  $R^1$  = フェニル、 $R^2$  = トリフルオロメチル、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = エチル

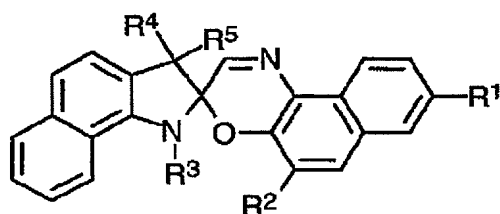
【0073】

\* \* 【化35】

(IIr)



(IIs)



【0074】

具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

IIr-51  $R^1$  = N-シクロヘキシルカルバモイル、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  = メチル

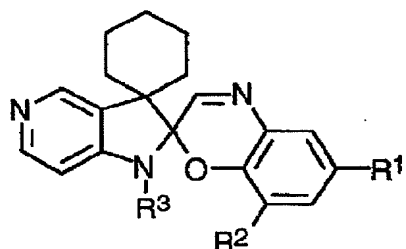
IIs-01  $R^1$  = アセチル、 $R^2$  = ジエチルアミノ、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

IIs-51  $R^2$  = 3-ヒドロキシプロポキシ、 $R^3$  = プロピル、 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

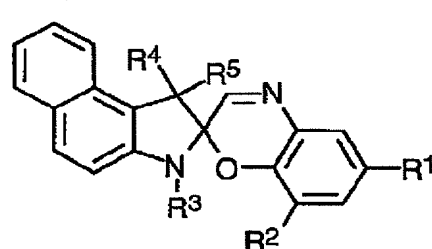
【0075】

\* \* 【化36】

(IIt)



(IIu)



【0076】

具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

II t-51  $R^1$  = ベンズアミド、 $R^2$  = N-エチルカルバモイル、 $R^3$  = メチル

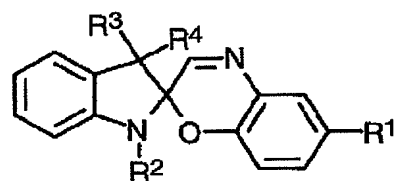
II u-51  $R^1$  = メトキシ、 $R^2$  = N-エチルカルバモイル、 $R^3$  = プロピル、  
 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

II u-52  $R^1$  = メチル、 $R^2$  = N-フェニルカルバモイル、 $R^3$  = エチル、  
 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

II u-53  $R^1$  = メチル、 $R^2$  = アセトアミド、 $R^3$  = アリル、  
 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

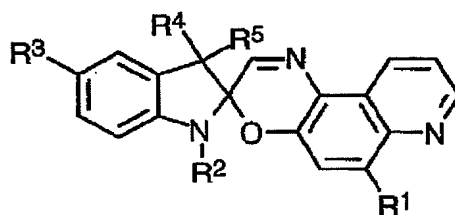
【0077】

(IIv)



\* \* 【化37】

(IIw)



【0078】

具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

II v-01  $R^1$  = ニトロ、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  = メチル

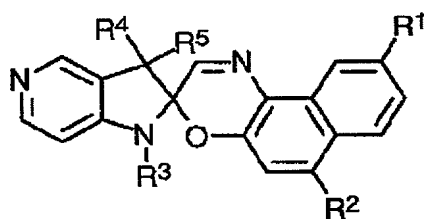
II w-01  $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

II w-02  $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル、 $R^3$  = メトキシ

II w-03  $R^1$  = エチル、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

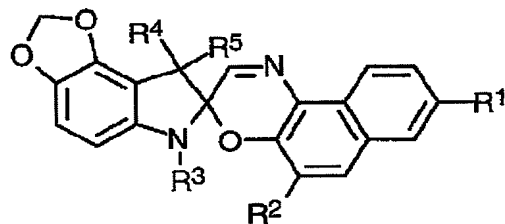
【0079】

(IIx)



※ ※ 【化38】

(IIy)



【0080】

40

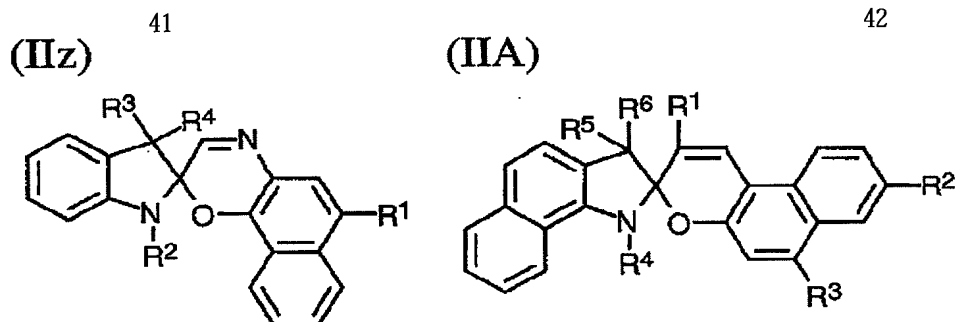
具体例 置換基（記載のないRは水素原子）

II x-01  $R^1$  = フェニル、 $R^2$  = トリフルオロメチル、  
 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  = エチル

II y-01  $R^1$  = フェノキシカルボニル、 $R^2$  = ベンゾイル、 $R^3$  = ベンジル、  
 $R^4$ 、 $R^5$  = メチル

【0081】

50 【化39】



【0082】

10

具体例	置換基 (記載のないRは水素原子)
IIz-01	R <sup>1</sup> = ニトロ、R <sup>2</sup> = プロピル、R <sup>3</sup> 、R <sup>4</sup> = メチル
IIA-01	R <sup>1</sup> = ピロリジノ、R <sup>2</sup> = ブタンスルホニル、R <sup>3</sup> = クロロ、 R <sup>4</sup> 、R <sup>5</sup> 、R <sup>6</sup> = メチル

【0083】 (有機溶媒) フォトクロミック化合物を含む油滴の形成には、有機溶媒を使用する。有機溶媒としては、高沸点 (190℃以上) の溶媒を用いることが好ましい。高沸点有機溶媒は、実質的に水に不溶性であることが好ましい。高沸点有機溶媒の例には、カルボン酸エステル類 (例、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジメトキシエチル、アジピン酸ジブチル、アゼレン酸ジイソオクチル、クエン酸トリブチル、ラウリン酸ブチル、セバシン酸ジブチル)、リン酸エステル類 (例、リン酸トリシクロヘキシル、リン酸トリブチル、リン酸トリイソオクチル)、カルボン酸アミド類 (例、N、N-ジエチルカプリル酸アミド、N、N-ジメチルパルミチン酸アミド、ブチルー (m-ペンタデシル) フェニルエーテル、エチルー (2, 4-ジ-tert-ブチル) フェニルエーテル)、フェノール類 (例、2, 5-ジ-tert-アミルフェノール)、芳香族アミン類 (例、2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン)、ハロゲン置換炭化水素類 (例、塩化パラフィン) および界面不活性な疎水性有機ポリマー (例、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリ-N-tert-ブチルアクリルアミド、ポリ-N-tert-オクチルアクリルアミド) が含まれる。

【0084】 高沸点有機溶媒に代えて、または加えて、低沸点 (130℃以下) の有機溶媒を用いてもよい。低沸点有機溶媒は、水と混和するものを用いてもよい。低沸点有機溶媒の例には、エステル類 (例、炭酸プロピレン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル)、アルコール類 (例、sec-ブチルアルコール)、ケトン類 (例、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、シクロヘキサ

ノン)、アミド類 (例、ジメチルホルムアミド) およびスルホキシド類 (例、ジメチルスルホキシド) が含まれる。フォトクロミック化合物1重量部に対して、有機溶媒を0.1乃至100重量部の範囲で使用することが好ましく、0.2乃至10重量部の範囲で使用することがさらに好ましい。

【0085】 (消色促進剤) フォスフィン系化合物を消色促進剤として使用することが好ましい。フォスフィン系化合物の例には、トリドデシルオキシフォスフィン、トリデシルオキシフォスフィン、トリノニルオキシフォスフィン、トリヘキシルオキシフォスフィン、トリドデシルチオフォスフィン、トリデシルチオフォスフィン、トリノニルチオフォスフィン、トリヘキシルチオフォスフィン、トリドデシルフェニルオキシフォスフィン、トリブチルフェニルオキシフォスフィン、トリエチルオキシフォスフィン、トリメトキシブチルフェニルオキシフォスフィン、トリプロペニルオキシフォスフィン、トリデセニルオキシフォスフィン、トリプロピルフェノキシフォスフィン、トリヘキセニルオキシフォスフィン、トリドデセニルオキシフォスフィン、トリデセニルチオフォスフィンおよびトリブチルフェニルオキシフォスフィンが含まれる。フォスフィン系化合物は、有機溶媒の5乃至90重量%の範囲で使用することが好ましく、10乃至80重量%であることがより好ましく、15乃至70重量%であることがさらに好ましく、20乃至60重量%であることが最も好ましい。

【0086】 (油滴状分散) フォトクロミック化合物と有機溶媒からなる油相 (必要に応じて消色促進剤のような他の成分を含む溶液) を、後述する親水性ポリマーの水溶液 (水相) と混合することによって、フォトクロミック化合物を含む油相を油滴状に分散させることができる。なお、親水性ポリマーの水溶液の代わりに、水と油

相とを混合して、油滴を形成してから親水性ポリマーを添加することもできる。油滴の粒子サイズは、0.02乃至10  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.05乃至2  $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、0.05乃至1  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、0.05乃至0.5  $\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。油相と水相の混合では、攪拌下の水相に油相を加える順混合法を用いてもよい。ただし、逆混合法の一種である転相法は、微細な油滴粒子を形成できるため、特に好ましい。転相法では、攪拌下の油相に水相を加えて、W/Oエマルジョンを形成し、これを転相させて、O/Wエマルジョンを形成する。

【0087】油滴の粒子サイズを小さくするためには、分散機を用いることが好ましい。大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機や高強度の超音波エネルギーを用いる分散機を用いることができる。高速攪拌型分散機では、分散作用する部分が、液中で高速(500~20000 rpm)に回転することが好ましい。高速攪拌型分散機の例には、ディゾルバー、ポリトロン、ホモミキサー、ホモブレンダー、ケディミルやジェットアジターが含まれる。ディゾルバー(高速インペラー分散機とも呼ばれる)が好ましい。高速で回転する軸に鋸歯状のプレートを交互に上下方向に折り曲げたインペラーを装着したディゾルバー(特開昭55-129136号公報記載)を用いることが特に好ましい。油滴状分散においては、界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤を多量に使用して、微細な油滴を形成した後、過剰量の界面活性剤を水洗により除去してもよい(WO-93/3420号明細書記載)。補助溶剤を、油滴状分散において使用してもよい。界面活性剤や補助溶剤の除去方法は、米国特許2322027号、同2801171号、同2946360号、同3396027号および同4233397号の各明細書に記載がある。エマルジョンの水相と油相との界面に外殻を形成して、油滴をマイクロカプセルとしてもよい。従来から知られている様々なマイクロカプセルの製造方法が採用できる。本発明における「油滴」には、油滴の表面に外殻を形成したマイクロカプセルも含まれる。

【0088】(親水性ポリマー) 親水性ポリマーは、好ましくは350 nmより長い波長、より好ましくは350 nmよりも長い波長に吸収を有しないことが望ましい。一般には、無色透明な親水性ポリマーを使用する。親水性ポリマーは、水溶性であることが特に好ましい。親水性ポリマーの例には、タンパク質(例、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他のポリマーとのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン)、多糖類(例、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル、アルギン酸ナトリウム)および合成親水性ポリマー(例、ポリビニルアルコール、部分アセタール化ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル

酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルイミダゾール)が含まれる。なお、合成親水性ポリマーは、上記のポリマーのコポリマーを用いてもよい。

【0089】特に好ましい親水性ポリマーは、ゼラチンおよびその誘導体である。ゼラチンとしては、一般的な石灰処理ゼラチン以外に、酸処理ゼラチンを用いてもよい。ゼラチン誘導体は、一般に、ゼラチンと特定の化合物との反応により得られる。ゼラチンと反応させる化合物の例には、酸ハライド、酸無水物、アルデヒド類、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物、ポリアルキレンオキシド類およびエポキシ化合物が含まれる。ゼラチン誘導体には、ゼラチン加水分解物も含まれる。加水分解物は、通常はゼラチンの酵素分解により得られる。親水性ポリマーの使用量は、一般に、1乃至10 g/ $\text{m}^2$ である。

【0090】(屈折率調整用ポリマー) フォトクロミック化合物を含む油滴を分散した乳化物では、通常、油滴と親水性ポリマーとの屈折率が異なり、その結果として、ヘイズが発生する。ヘイズの発生を防止するため、油滴中にポリマーを添加して、油滴と親水性ポリマーとの屈折率が、ほぼ同じとなるように調整することが好ましい。屈折率の差は、0.05未満であることが好ましく、0.04未満であることがさらに好ましく、0.03未満であることが最も好ましい。油滴の屈折率の調整のためには、エチレン性不飽和モノマーの重合により得られるポリマーを用いることが好ましい。エチレン性不飽和モノマーの例には、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエーテル類およびスチレン類が含まれる。

【0091】ポリマーは、ラテックスとして使用することが好ましい。具体的には、フォトクロミック化合物を含む油滴を分散した乳化物とポリマーラテックスを混合し、油滴をラテックス中のポリマーの粒子に、含浸または溶解合させる。ポリマーの使用量および分子量は、油滴と親水性ポリマーとの屈折率の差を考慮して決定する。ラテックスの使用量は、油滴の量の1乃至500重量%であることが好ましく、10乃至200重量%の範囲であることが好ましく、50乃至150重量%であることがさらに好ましい。

【0092】(その他の添加剤) フォトクロミック化合物を含む油滴を分散した乳化物には、さらに、酸化防止剤、発色促進剤、消色促進剤あるいは還元剤を添加してもよい。発色促進剤としては、アセタール基またはケタール基を有する化合物やサリチル酸亜鉛類を用いることができる。

【0093】(透明支持体) 透明支持体としては、合成



ポリマーシートやガラス板を用いることができる。合成ポリマーの例には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミドおよびセルロース誘導体（例、トリアセチルセルロース）が含まれる。透明支持体の片面または両面に、帯電防止層を設けてもよい。帯電防止層は、半導体金属酸化物

（例、アルミナゾル、酸化スズ）を親水性バインダーと共に塗布して形成することができる。なお、用途によっては、透明支持体をレンズとして機能させてもよい。透明支持体の厚さは、一般に $10\mu\text{m}$ 乃至 $10\text{mm}$ である。連続的にフォトクロミック化合物を含む層（フォトクロミック発色層）を塗布するためには、 $10$ 乃至 $200\mu\text{m}$ の厚さの透明フィルム上に、フォトクロミック発色層を塗布し、必要に応じて、さらに透明な基体上に積層していくことが好ましい。

【0094】（フォトクロミックシートの層構成）透明支持体上に、フォトクロミック化合物を含む油滴を分散した乳化物を塗布および乾燥することにより、フォトクロミックシートが製造される。フォトクロミック化合物を含む層の厚さは、 $0.5$ 乃至 $30\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1$ 乃至 $10\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。フォトクロミック化合物を含む層は、透明支持体上に二層以上（六層程度まで）設けてもよい。フォトクロミックシートには、さらに保護層や紫外線吸収層を設けてもよい。

【0095】保護層は、フォトクロミック化合物を含む層の上に、ポリマーを含む層として設けられる。ポリマーとしては、親水性ポリマーと疎水性ポリマーの双方が用いられる。親水性ポリマーの例は、フォトクロミック化合物を含む層に用いられる親水性ポリマーの例と同様である。疎水性ポリマーの例には、前述した屈折率の調整に用いられるポリマーの例に加えて、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステルコポリマー、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニルコポリマー、ポリカーボネート、スチレン-無水マレイミドコポリマー、スチレン-ビニルトルエンコポリマー、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリオレフィンおよびポリイミドが含まれる。また、ラングミュア-ブロッジョット法による累積膜として、保護層を形成してもよい。累積膜を形成する場合は、保護層のマトリックスとして、シランカップリング剤、 $\omega$ -トリコサン酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライドやステアリン酸メチルのような、ポリマー以外の化合物を用いることができる。保護層のマトリックスとして使用する化合物は、好ましくは $350\text{nm}$ より長い波長、より好ましくは $350\text{nm}$ よりも長い波長に吸収を有しないことが望まし

い。保護層の厚さは、 $0.1$ 乃至 $10\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2$ 乃至 $5\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0096】フォトクロミックシートに、紫外線吸収層を設けてもよい。従来のフォトクロミック化合物の用途では、紫外線吸収剤の使用や紫外線吸収層の設置は、全く考慮されていなかった。フォトクロミック化合物は、紫外線の吸収により発色する。そのため、紫外線吸収剤をフォトクロミック化合物と共存させたり、紫外線吸収層をフォトクロミック化合物を含む層よりも光源側に設置することはできない。また、フォトクロミック化合物が、一定量の紫外線を吸収していることは、その発色反応によって、確実に証明されている。しかし、本発明者の研究により、フォトクロミック化合物を含む層は、予想外に多量の紫外線を透過していることが判明した。有害な紫外線の透過を防止するためには、フォトクロミック化合物を含む層よりも光源から遠い側に、紫外線吸収層を設けることが好ましい。

【0097】紫外線吸収剤としては、有機紫外線吸収色素または無機微粒子を用いることができる。紫外線吸収色素の例には、アリール置換ベンゾトリアゾール化合物、4-チアゾリドン化合物、ベンゾフェノン化合物、ケイ皮酸エステル化合物、ブタジエン化合物およびベンゾ外殻アゾール化合物が含まれる。無機微粒子としては、酸化亜鉛、酸化セシウムや二酸化チタンのような、金属酸化物の超微粒子が用いられる。また、紫外線吸収性ポリマーを紫外線吸収剤として用いてもよい。紫外線吸収層中の紫外線吸収剤の量は、 $0.02$ 乃至 $10\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.1$ 乃至 $5\text{g}/\text{m}^2$ であることがさらに好ましい。紫外線吸収層のバインダーは、前述したフォトクロミック化合物を含む層や保護層に添加するポリマーと同様のポリマーを用いることができる。なお、紫外線吸収剤が油溶性の場合は、油滴状に分散してもよい。油滴に使用する有機溶媒は、フォトクロミック化合物を含む層に使用する有機溶媒と同様である。

【0098】（用途）本発明のフォトクロミック液状組成物およびフォトクロミックシートには、印刷材料、調光用レンズ（例、矯正用レンズ、サングラス用レンズ、ゴーグル用レンズ）、衣料用変色繊維、紫外線チェッカーや感光性インクのような様々な用途に適用できる。フォトクロミック化合物の用途については、様々な文献に記載がある。また、実願昭61-100485号明細書（実開昭63-6431号公報）に記載されているように、フォトクロミックシートをカメラに取り付けて、光量不足の際に警告マークが表示されるようにしてもよい。さらに、実願昭61-100487号明細書（実開昭63-6428号公報）に記載されているように、カメラに取り付けられる光量の測定装置に、フォトクロミックシートを利用してもよい。さらに、通常のカメラの

絞りの機構の代わりとしてフォトクロミックシートを用いることもできる。

【0099】(カメラ) カメラについては、図面を引用しながら説明する。図1は、カメラ本体とカバーの斜視図である。図1では、直方体状のカメラ本体(10)と、このカメラ本体が密着して収容される直方体状のカバー(12)とが示されている。カメラ本体(10)には、撮影用レンズ(14)、ファインダ用遮光筒(16)、シャッターレリーズボタン(18)およびフィルム巻上ノブ(20)が設けられている。カメラ本体(10)に形成される撮影用遮光筒(22)は、同心状で階段状に広がるように形成される。この階段状の段差がついた遮光筒(22)により、撮影時に不要な乱反射が防止されている。同様にファインダ用遮光筒(16)にも、階段状に広がった段差が形成され、これにより光の乱反射が防止され、被写体が観察しやすいようになっている。カバー(12)は、印刷可能なボール紙や薄いプラスチックシートから形成されている。カメラ本体(10)の表面は粗面に形成しても、カバー(12)に隠れて人の目に触れない。従って、カバー(12)を用いることで、カメラ本体(10)を安価な材料で形成することができる。カバー(12)には、開口(13)が設けられている。

【0100】図2は、カメラ本体を背面側から見た斜視図であり、図3は、カメラ本体からフィルムを取り出した状態を示す分解斜視図である。図2には、110型フィルム(ASA400~1600)が装填されたカメラ本体(10)の背面が示されている。図2および図3に示されているように、カメラ本体(10)の背面は、開放面(28)として構成され、この開放面(28)内に110型フィルムカートリッジ(30)が挿入されるフィルム収納室が形成されている。撮影レンズ(14)の周囲には、矩形状の撮影用開口部(32)が形成され、フィルムカートリッジ(30)をカメラ本体(10)内に装填すると、この撮影用開口部(32)にフィルムカートリッジ(30)の露光面が位置するようになっている。フィルムカートリッジ(30)には、周知のように巻上用ギア(図示せず)が形成されており、フィルムカートリッジ(30)をカメラ本体(10)内に装填すると、このギアはカメラ本体(10)の下側のギア(34)とかみ合うようになっている。このギア(34)は、前記フィルム巻上ノブ(20)と連動している。従って、巻上ノブ(20)を回転することにより、フィルムカートリッジ(30)内のフィルムを撮影終了毎に巻き上げることができる。

【0101】カメラ本体(10)の背面は、前記したように開放面(28)として構成されている。そこに、フィルムカートリッジ(30)が装填され、その背面から圧板(36)を設けることにより、フィルムカートリッジ(30)の露光面は開口部の周縁(38)に所定の圧

力で押しつけられ、開放面(28)があっても、フィルム露光面は完全に遮光されることになる。圧板(36)の上端には、所定の間隔で突片(40)、(41)が形成されている。また、圧板(36)の下端には、中央に突片(42)が形成されている。上端の突片(40)、(41)は、カメラ本体(10)の背面の矩形状隙間(46)、(47)に差し込まれる。また、下端の突片(42)は、カメラ本体(10)の背面下端の凹部(48)に挿入される。圧板(36)は、多少の弾性を持つ薄板金で構成されている。突片(42)のビス孔にビス(50)を挿通し、凹部(48)内のビス孔(52)にビス(50)をねじ込むことにより、フィルムカートリッジ(30)の露光面は適度の圧力で撮影用開口部(32)の周縁(38)に押し当てられ、完全に遮光される。

【0102】図4は、カメラ前方からのカメラの分解斜視図である。図4に示されるように、カメラ本体(10)は、前半体(60)と後半体(62)からなる。前半体(60)および後半体(62)は、それぞれ射出成形によって形成されている。前半体(60)には、前記したようにファインダ用遮光筒(16)や撮影レンズ用遮光筒(22)が射出成形により一体形成される。後半体(62)の撮影用開口部(32)の前面部分(33)には、撮影用光路孔(66)が、前半体(60)の撮影レンズ用遮光筒(22)の対向位置に形成される。撮影用光路孔(66)の前方には、シャッタ羽根(68)が設けられる。シャッタ羽根(68)は、支持板(70)と前面部分(33)との隙間に撮影光路(66)を開閉可能にする。なお、図4に示すカメラでは、開口部(32)の開口口径やシャッタ速度を調節する機構は設けられておらず、例えば、明るさf11、シャッタ速度1/100秒のような基まつた値に露出が与えられるようになっている。支持板(70)は図4に示すように、ねじ(72)、(73)によって、後半体(62)に取り付けられる。

【0103】図5は、カメラの要部を示す断面図である。図5に示すように、支持板(70)は前半体(60)の遮光筒(22)に対向して穴(74)が形成されている。穴(74)の周縁には段差が設けられて凹部(75)が形成されている。環溝状の凹部(75)は、撮影レンズ(14)の大きさに相当する。撮影レンズ(14)は周縁部(15)に罫が形成され、段状の穴(74)の凹部(75)に載置されて、正確に遮光筒(22)の対向位置に配置される。両半体(60)、(62)を接合して、本体(10)を形成する場合に、撮影レンズ用遮光筒(22)によって、レンズ(14)の周縁(15)は押さえられ、レンズ(14)は固定される。また、両半体(61)、(62)の接合には、ビス止めを用いる。図5に示すように、撮影用の遮光筒(22)において、レンズ(14)の前方(被写体側あ

るいは光源側)には、フォトクロミックシート(78)が配置されている。フォトクロミックシート(78)は、屋外の太陽光線の下では、輝度に応じて光透過率が10%から50%まで比例的に変化し、屋内ではほぼ100%の光透過率を示す。

【0104】図6は、フォトクロミックシート(図5の78)の断面模式図である。図6に示すように、好ましいフォトクロミックシートの態様は、透明支持体(780)上に、フォトクロミック発色層(781)、中間層(782)、UV吸収層(783)および保護層(784)を順次有する。フォトクロミック発色層(781)は、有機フォトクロミック化合物およびフォスフィン系化合物を含む油滴が、親水性バインダー中に分散している親水性層である。図6に示すように、フォトクロミックシートの裏側(透明支持体側)が被写体側(あるいは光源側)であり、表側(フォトクロミック発色層=親水性層側)がレンズと対向するように配置することが好ましい。このようにフォトクロミックシートを用いることで、屋外で撮影する場合に自動的に露出制御が行なわれる。すなわち、屋外では太陽光線の強度に応じて、フォトクロミックシートが発色し、光透過率が低下する。従って、カメラには、高感度のフィルムを用いることが可能であり、かつ好ましい。屋内では、フォトクロミックシートはほとんど発色しないため、高感度のフィルムを用いると蛍光灯のような室内光で補助光源なしでも撮影を行なうことができる。

【0105】図5に示すように、フォトクロミックシート(78)は、レンズ(14)の前方(被写体側あるいは光源側)に配置することが最も好ましいが、レンズの後方に配置したり、フォトクロミックシートとレンズとを一体に形成することも可能である。レンズ前方にフォトクロミックシートを配置する場合、カバー(12)の開口(13)の裏側にフォトクロミックシートを取り付けてもよい。ただし、図5に示すように遮光筒中にフォトクロミックシートを取り付けると、太陽の直射光によってフォトクロミックシートの透過率が過剰に低下することを防止できる。図1~図6では、絞りのような露出調節機能がないフィルム一体型カメラを例に説明したが、露出調節が一段または二段程度の安価なカメラにも、本発明は有効である。また、図1~図6では、110型カートリッジを例に説明したが、126型カートリッジ(インスタマチックカートリッジ)、35mmサイ\*

\*ズのカートリッジあるいはAPS型カートリッジにも、本発明は有効である。

【0106】

【実施例】

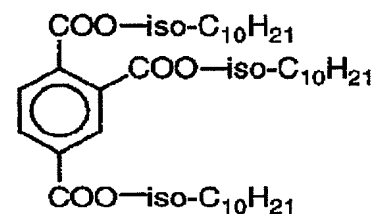
【実施例1】

「フォトクロミック液状組成物(発色層塗布液)の調製」フォトクロミック化合物(IIo-31)0.37g、フォトクロミック化合物(Ia-0)0.37g、フォトクロミック化合物(Ia-1)0.37gおよびトリドデシルチオフォスフィン(消色促進剤)0.55gを高沸点有機溶媒(1)1.44gに溶解し、これを14重量%ゼラチン水溶液20gに添加し、さらに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(界面活性剤)の5重量%水溶液10mlを加えて、マイクロホモジナイザーにて2000rpmの回転数で乳化分散した。乳化物に、さらに水40mlおよび14重量%ゼラチン水溶液20gを加えた後、ラテックス(1)を固形分で4.44g相当添加し、約1時間攪拌して、塗布液を調製した。なお、ラテックス(1)の添加前の油滴の屈折率は1.50、親水性バインダーであるゼラチンの屈折率は1.53であった。屈折率が1.55のラテックスを添加することで、油滴の屈折率は1.52に調整された。この乳化分散に要する時間は、20分間であった。

【0107】

【化40】

高沸点有機溶媒(1)



【0108】

【化41】

ラテックス(1)

アクリル酸/スチレン=50/50のコポリマー

【0109】「フォトクロミックシート(調光フィルタ)の作成」下記の層構成のフォトクロミックシートを作成した。

【0110】

(784) 保護層

ゼラチン

1.0 g/m<sup>2</sup>

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(界面活性剤)

0.08 g/m<sup>2</sup>

(783) UV吸収層

ゼラチン

1.5 g/m<sup>2</sup>

下記のUV吸収剤(A)

0.75 g/m<sup>2</sup>

51	52
高沸点有機溶媒 (1)	0.8 g/m <sup>2</sup>
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (界面活性剤)	0.08 g/m <sup>2</sup>
(782) 中間層	
ゼラチン	1.0 g/m <sup>2</sup>
(781) フォトクロミック発色層	
ゼラチン	3.0 g/m <sup>2</sup>
フォトクロミック化合物 (IIo-31)	0.2 g/m <sup>2</sup>
フォトクロミック化合物 (Ia-0)	0.2 g/m <sup>2</sup>
フォトクロミック化合物 (Ia-1)	0.2 g/m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 (1)	0.8 g/m <sup>2</sup>
トリドデシルチオフォスフィン (消色促進剤)	0.3 g/m <sup>2</sup>
ラテックス (1)	2.4 g/m <sup>2</sup>
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (界面活性剤)	0.05 g/m <sup>2</sup>
(780) 厚さ100 μmのポリエチレンテレフタレート透明支持体	

【0111】

【化31】

【0112】「フォトクロミックサングラスの作成」保護層を設けなかった以外は、上記と同様に作成したフォトクロミックシート（調光フィルター）を、サングラスのレンズの形状に切断した。フォトクロミックシートの紫外線吸収層表面と、サングラスのレンズの外側表面とを、反応型接着剤（ボンドUV670、東亜合成（株）製）を用いて接着した。作成したサングラスを着用してみたところ、-10乃至0℃程度の低温条件においても、明るさに対応して、フォトクロミック化合物の発色濃度が迅速に変化した。

【0113】「カメラの作成」前述したように作成したフォトクロミックシート（調光フィルター）を、図1～図6に示すフィルム一体型カメラの遮光筒の形状にあわ\*

\* せて切断した。切断したフォトクロミックシートの周縁  
20 と、フィルム一体型カメラの遮光筒とを、反応型接着剤（ボンドUV670、東亜合成（株）製）を用いて接着した。作成したカメラを使用してみたところ、-10乃至0℃程度の低温条件においても、明るさに対応してフォトクロミック化合物の発色濃度が迅速に変化し、鮮明な写真を撮影することができた。

【0114】【実施例2～10および比較例1】実施例1のフォトクロミックシート液状組成物の調製において、フォトクロミック化合物（Ia-1）に代えて、下記第1表に示すフォトクロミック化合物を同量使用した  
30 以外は同様にして、フォトクロミックシート液状組成物を調製した。乳化分散に要した時間を、第1表に示す。

【0115】

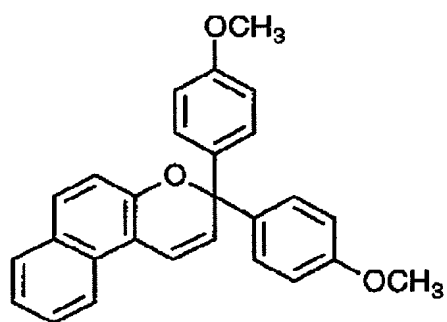
【表1】

第1表

試料番号	フォトクロミック化合物	乳化分散所要時間
実施例1	(Ia-1)	20分
実施例2	(Ia-2)	30分
実施例3	(Ia-3)	20分
実施例4	(Ia-4)	25分
実施例5	(Ia-5)	25分
実施例6	(Ia-6)	20分
実施例7	(Ia-7)	40分
実施例8	(Ia-8)	45分
実施例9	(Ia-9)	40分
実施例10	(Ia-12)	50分
比較例1	(Ia-x)	4時間

53

(Ia-x)



## 【図面の簡単な説明】

【図 1】カメラ本体とカバーの斜視図である。

【図 2】カメラ本体を背面側から見た斜視図である。

【図 3】カメラ本体からフィルムを取り出した状態を示す分解斜視図である。

【図 4】カメラ前方からのカメラの分解斜視図である。

【図 5】カメラの要部を示す断面図である。

【図 6】フォトクロミックシートの断面模式図である。

## 【符号の説明】

- 1 0 カメラ本体
- 1 2 カバー
- 1 3 開口
- 1 4 撮影用レンズ
- 1 5 周縁部
- 1 6 ファインダ用遮光筒
- 1 8 シャッターレリーズボタン
- 2 0 フィルム巻上ノブ

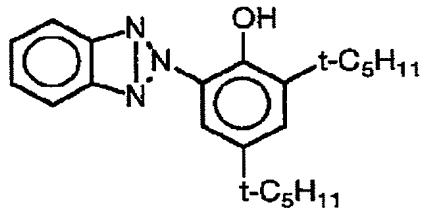
54

- 2 2 撮影用遮光筒
- 2 8 開放面
- 3 0 フィルムカートリッジ
- 3 2 撮影用開口部
- 3 3 前面部分
- 3 4 ギア
- 3 6 圧板
- 3 8 開口部の周縁
- 4 0、4 1、4 2 突片
- 10 4 6、4 7 矩形状隙間
- 4 8 凹部
- 5 0 ビス
- 5 2 ビス孔
- 6 0 前半体
- 6 2 後半体
- 6 6 撮影用光路孔
- 6 8 シャッタ羽根
- 7 0 支持板
- 7 2、7 3 ねじ
- 20 7 4 穴
- 7 5 環溝状の凹部
- 7 8 フォトクロミックシート
- 7 8 0 透明支持体
- 7 8 1 フォトクロミック発色層
- 7 8 2 中間層
- 7 8 3 UV吸収層
- 7 8 4 保護層
- 【化 4 2】

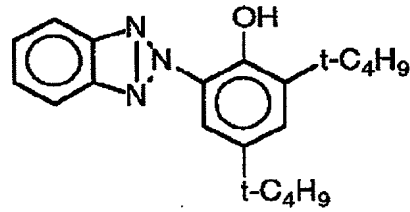
UV吸収剤 (A)

下記 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) の 6 : 2 : 2 :  
2 : 3 (重量比) の混合物

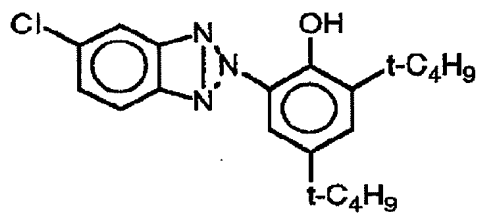
(1)



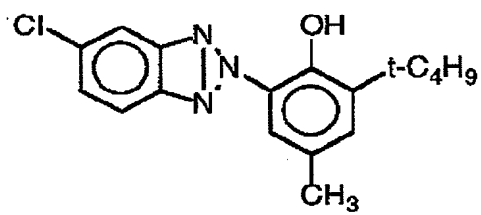
(2)



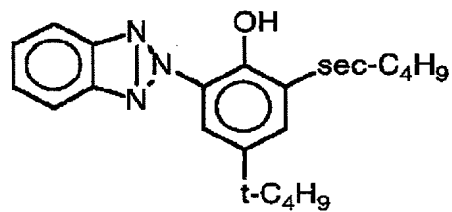
(3)



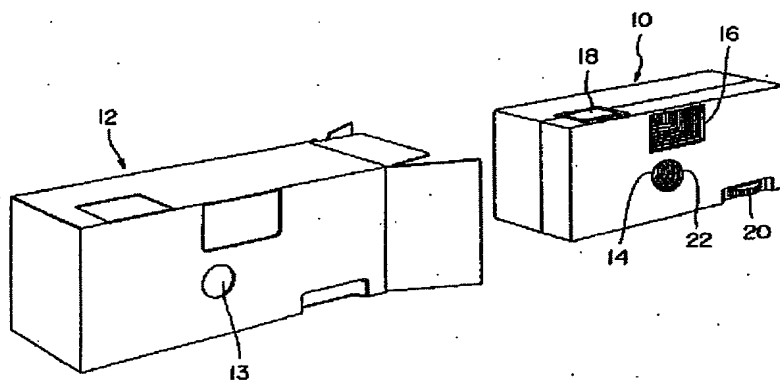
(4)



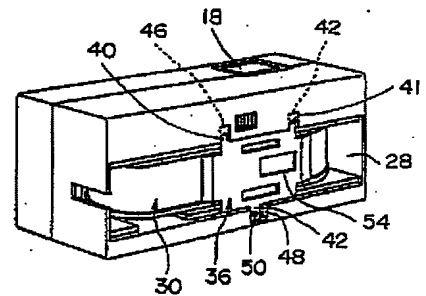
(5)



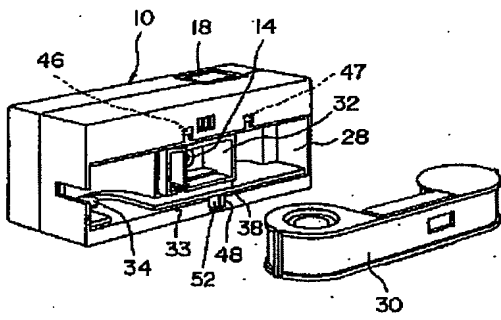
【図 1】



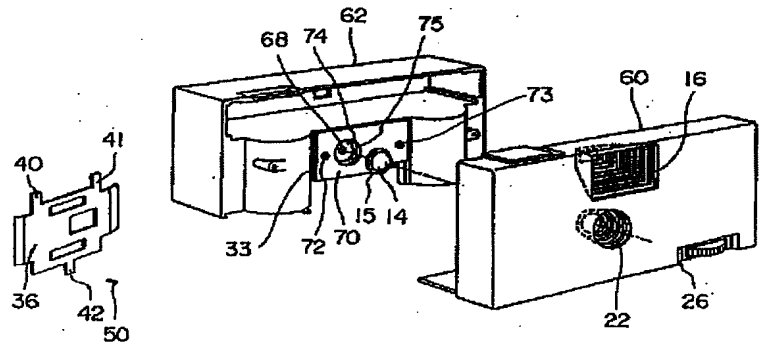
【図 2】



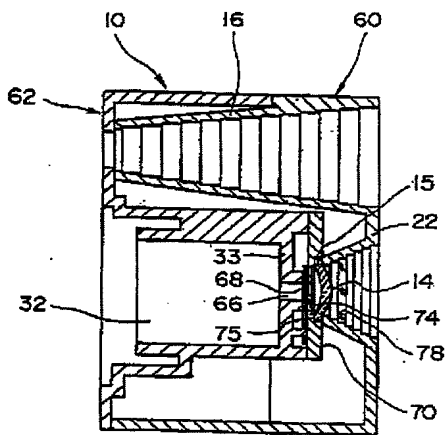
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

